

# **ANTISTATISCHE AUSRÜSTUNG VON DUROPLASTISCHEN KUNSTSTOFFEN**

## **DISSERTATION**

**zur Erlangung des akademischen Grades**

**Doctor rerum naturalium**

**(Dr. rer. nat.)**

**vorgelegt der**

**Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden**

**von**

**Dipl.-Chem. Katrin Szabang**

**geboren am 25.11.1979 in Oschatz**

**Eingereicht am 12.04.2013**

Die Dissertation wurde in der Zeit von September 2007 bis März 2013 am  
Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. angefertigt.

Gutachter:

Prof. Dr. B. Voit

Prof. Dr. M. Bauer

Tag der Verteidigung:

13.08.2013

*Das Leben ist wie ein Fahrrad.*

*Man muss sich vorwärts bewegen,  
um das Gleichgewicht nicht zu  
verlieren.*

(Zitat: Albert Einstein)

## **DANKSAGUNG**

Die vorliegende Arbeit wurde von September 2007 bis März 2013 am LEIBNIZ-INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG DRESDEN E.V. verfasst. Im Folgenden möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Frau Prof. Dr. Brigitte Voit danke ich für die freundliche Aufnahme in Ihren Doktorandenkreis und das stete Interesse an neuen Ergebnissen.

Im Besonderen gilt mein Dank Frau Dr. Gedan-Smolka für die herzliche Aufnahme in Ihren Arbeitskreis und die zur Verfügung Stellung des interessanten und abwechslungsreichen Promotionsthemas.

Des Weiteren danke ich Frau Liane Häussler und Frau Kerstin Arnhold für die Durchführung der Thermogravimetrischen Analysen, Herrn Michael Malanin für die Aufnahme der FT-IR-Spektren, Herrn Tino Kühne für die Bestimmung des Wassergehaltes, Frau Antje Schneider für die Durchführung der dynamischen Differenzkalorimetrie, Frau Anne Marschner für die Messung der Viskosität und Frau Katja Hase für die lichtmikroskopischen Aufnahmen.

Bei Frau Antje Schneider und Herrn Tino Kühne möchte ich mich außerdem für die Anfertigung von Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen bedanken, vor allem für die Geduld auf der „Suche“ nach den CNTs.

Den Auszubildenden Carolin Böhm, Maria Thünnemeier, Marie-Charlott Moser und Jessica Wetzig danke ich für die Unterstützung bei den Syntheseversuchen im Labor. Für durchgeführte Vorversuche im Rahmen einer Diplomarbeit danke ich Herrn Hagen Marks.

Des Weiteren bedanke ich mich bei der Firma POLYTEC COMPOSITES GERMANY GMBH, speziell bei Frau Rebel, Frau Vogel, Herrn Kühfusz, und Herrn Weisert, für die Versorgung mit SMC-Rohstoffen und für die Möglichkeit der Realisierung von Tests im Unternehmen.



Ebenso gilt mein Dank der Firma BK-KUNSTSTOFFE BERNAU GMBH, besonders Herrn Latka, für die zur Verfügung Stellung von Rohstoffen und die Durchführung der Versuche auf der kleintechnischen Anlage.

Bei Frau Dr. Pötschke möchte ich mich für die Beratung und Diskussion zur Verwendung von CNTs bedanken.

Anne Marschner, Dr. Antje Taeger und Tino Kühne danke ich für die nette Büro- bzw. Laboratmosphäre, für die Versorgung mit netten Anekdoten und die zahlreichen Diskussionen zur Lösung von kleinen oder auch großen Problemen.

Ein weiterer Dank richtet sich an meine Eltern, die mich trotz der „Chemie“ nicht von einer Ausbildung zur Chemielaborantin abgehalten haben. Nur so konnte ich auf den „Geschmack“ dieser Fachrichtung kommen und ein Chemiestudium anstreben.

Meinem Lebensgefährten danke ich für die Ermutigungen zum Fortfahren der Promotion und meiner Tochter Hannah danke ich für ihre fröhliche Natur, so dass ich alle Sorgen zumindest für einige Momente vergessen konnte und sie auch ein Lächeln auf mein Gesicht zauberte.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>V</b>
<b>I      Theoretischer Teil .....</b>	<b>8</b>
<b>1      Einleitung .....</b>	<b>9</b>
<b>2      Ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze) .....</b>	<b>10</b>
2.1    Chemische Grundlagen der ungesättigten Polyesterharze .....	10
2.2    Der Weg vom UP-Harz zum Duromer .....	13
2.3    Werkstoff SMC – Entwicklung und Verarbeitung .....	17
<b>3      Epoxidharze (EP) .....</b>	<b>23</b>
3.1    Chemie der Epoxidharze .....	23
3.2    Laminatherstellung aus Epoxidharzen .....	26
<b>4      Elektrisch leitfähige Kunststoffe.....</b>	<b>29</b>
4.1    Übersicht .....	29
4.2    Oberflächenwiderstand .....	31
4.3    Perkolation .....	32
<b>5      Kohlenstoffnanoröhren.....</b>	<b>35</b>
<b>6      Prozess der Pulverlackierung.....</b>	<b>40</b>
<b>7      Ausgangspunkt und Zielsetzung.....</b>	<b>46</b>
7.1    Antistatische Ausrüstung von SMC .....	47
7.2    Antistatische Ausrüstung von Epoxidharz .....	49
<b>II     Antistatische Ausrüstung von SMC.....</b>	<b>52</b>
<b>8      Ergebnisse .....</b>	<b>53</b>
8.1    Strategien für die antistatische Ausrüstung.....	51
8.2    Verwendung kommerziell erhältlicher Additive.....	54
8.3    Leitfähigkeitsmodifizierung von Komponenten der SMC-Rezeptur.....	56
8.3.1    Modifizierung des ungesättigten Polyesters der SMC-Rezeptur.....	57

8.3.2	Untersuchungen zur Modifizierung des Thermoplastbestandteils der SMC-Rezeptur .....	64
8.4	Polymeranalogue Reaktionen am ungesättigten Polyester <b>UP-1</b> mit höherer Endgruppenfunktionalität als der ungesättigte Polyester der SMC-Rezeptur .....	65
8.4.1	Polykondensation eines höherfunktionalisierten ungesättigten Polyesters ( <b>UP-1</b> ) .....	65
8.4.2	Reaktionen am höherfunktionalisierten ungesättigten Polyester <b>UP-1</b> .....	68
8.5	Polymeraufbaureaktionen unter Verwendung antistatisch wirksamer Monomere ....	71
8.5.1	Synthese und Eigenschaften von Poly(Ethylenmaleat-Natriumcitrat) ( <b>UP-2</b> ) .....	72
8.5.2	Synthese und Eigenschaften von Polydiethylenamin-Hydrochloridmaleat ( <b>UP-3</b> ) .....	77
8.5.3	Synthese und Eigenschaften von Ethylenmaleat-Ethylenaminomalonat Hydrochlorid-Copolymer ( <b>UP-4</b> ) .....	80
8.5.4	Synthese und Eigenschaften von Ethylenmaleat-Ethyltriethylammonium-bromidmalonat-Copolymer ( <b>UP-5</b> ) .....	83
8.5.5	Synthese und Eigenschaften von Ethylenmaleat-Ethylenditriethylammonium-bromidsuccinat-Copolymer ( <b>UP-6</b> ) .....	87
8.5.6	Synthese und Eigenschaften von Ethylenmaleat-Ethyltriethylammonium-bromidterephthalat-Copolymer ( <b>UP-7</b> ) .....	90
8.5.7	Vergleich der Copolyester mit den Homopolyestern .....	92
8.5.8	Perkulationsuntersuchungen für den spezifischen Oberflächenwiderstand im UP-Harz-System / Laborversuche .....	95
8.5.9	Perkulationsuntersuchungen zum spezifischen Oberflächenwiderstand in einer vereinfachten SMC-Rezeptur / Industrieversuche.....	108
8.5.10	Zusammenfassende Beurteilung der Additive für SMC.....	117
<b>III</b>	<b>Antistatische Ausrüstung von Epoxidharz .....</b>	<b>121</b>
<b>9</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>124</b>
9.1	Screening kommerziell erhältlicher Additive hinsichtlich der antistatischen Wirksamkeit .....	124
9.2	Perkulationsuntersuchungen im EP-Harz-System / Laborversuche.....	131
9.2.1	Versuche in reinem EP-Harz .....	131
9.2.2	Versuche mit Glasgewebe .....	136

9.2.3	Weiterführende Laborversuche .....	138
9.3	Kleintechnische Versuche .....	144
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>156</b>
10.1	Ungesättigte Polyesterharze / SMC .....	156
10.2	Epoxidharze .....	160
<b>IV</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>163</b>
<b>11</b>	<b>Allgemeine Angaben .....</b>	<b>164</b>
11.1	Reaktionsführung .....	164
11.2	Verfahren und Messtechnik .....	164
11.3	Chemikalien und Lösungsmittel .....	169
<b>12</b>	<b>Synthesen.....</b>	<b>173</b>
12.1	Monomersynthesen .....	173
12.1.1	Synthese von Triethylammoniumbromidacetylchlorid (1).....	173
12.1.2	Synthese von Triethylammoniumbromidethylalkohol (2).....	174
12.1.3	Synthese von Triethylammoniumbromiddimethylmalonat (3) .....	174
12.1.4	Synthese von Triethylammoniumbromidterephthalsäure (4) .....	175
12.1.5	Synthese von Di-Triethylammoniumbromidbernsteinsäure (5) .....	176
12.2	Polymeranaloge Reaktionen .....	177
12.2.1	Modifizierung der Hydroxyendgruppen des gesättigten Polyesters der SMC-Rezeptur (EL2).....	177
12.2.2	Veresterung der Hydroxyendgruppen des ungesättigten Polyesters der SMC-Rezeptur (EL3).....	180
12.2.3	Veresterung der Carboxylendgruppen des ungesättigten Polyesters EL3 (EL4) .....	181
12.2.4	Dihydroxylierung der Doppelbindungen des ungesättigten Polyesters der SMC-Rezeptur (EL5).....	180
12.2.5	Veresterung der Hydroxyendgruppen des ungesättigten Polyesters EL5 (EL6) .....	181
12.2.6	Veresterung der Hydroxyendgruppen des ungesättigten Polyesters UP-1 (EL9) .....	182

---

12.2.7	Veresterung der Carboxylendgruppen des ungesättigten Polyesters <b>EL9</b> <b>(EL10)</b> .....	182
12.3	Polymersynthesen.....	183
12.3.1	Synthese von Polyethylenmaleat ( <b>UP-1</b> ).....	183
12.3.2	Synthese von Poly(Ethylenmaleat-Natriumcitrat) ( <b>UP-2</b> ) .....	185
12.3.3	Synthese von Polydiethylenamin-Hydrochloridmaleat ( <b>UP-3</b> ).....	186
12.3.4	Synthese von Ethylenmaleat-Diethylenaminmaleat-Hydrochlorid-Copolymer ( <b>UP-8</b> ).....	187
12.3.5	Synthese von Polyethylenaminomalonat Hydrochlorid ( <b>UP-9</b> ).....	189
12.3.6	Synthese von Ethylenmaleat-Ethylenaminomalonat Hydrochlorid-Copolymer ( <b>UP-4</b> ).....	190
12.3.7	Synthese von Ethylenmaleat-Ethylentriethylammoniumbromidmalonat- Copolymer ( <b>UP-5</b> ).....	191
12.3.8	Synthese von Ethylenmaleat-Ethylenditriethylammoniumbromidsuccinat- Copolymer ( <b>UP-6</b> ).....	193
12.3.9	Synthese von Polyethylentriethylammoniumbromidterephthalat ( <b>UP-10</b> ) ....	196
12.3.10	Synthese von Ethylenmaleat-Ethylentriethylammoniumbromidterephthalat- Copolymer ( <b>UP-7</b> ) .....	195
<b>V</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>197</b>
<b>VI</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>204</b>

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

a	Jahr
abs.	absolut
Ar	Argon
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
BMC	bulk moulding compound
bp	boiling point
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CB	carbon black
CCVD	combustion chemical vapour deposition
CD	compact disc
CNT	carbon nanotube
CVD	chemical vapour deposition
d	Tag(e)
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
d.h.	das heißt
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DSC	differential scanning calorimetry
DWNT	double-walled nanotube
EG	Ethylenglycol
EP-Harz	Epoxidharz
eq	Äquivalent(e)
EtOH	Ethanol
FR4	FR steht für flame retardant (flammhemmend), FR4 = Epoxidharz + Glasfasergewebe
Gew. %	Gewichtsprozent
h	Stunde(n)
H-Atom	Wasserstoffatom
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure

---

IR	Infrarotspektroskopie
KMnO <sub>4</sub>	Kaliumpermanganat
KPG	Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät
KTL	kathodische Tauchlackierung
LM	Lösungsmittel
max.	maximal
MDF	mitteldichte Faserplatte oder mitteldichte Holzfaserplatte
MeCN	Acetonitril
MgO	Magnesiumoxid
MgOH	Magnesiumhydroxid
MgSO <sub>4</sub>	Magnesiumsulfat
mL	Milliliter
min	Minuten
Mio	Millionen
mp	melting point
MPa	Megapascal
MSA	Maleinsäureanhydrid
M <sub>w</sub>	gewichtsmittlere Molmasse
MWNT	multi-walled nanotube
n.b.	nicht bestimmt
NMR	kernmagnetische Resonanzspektroskopie
O <sub>3</sub>	Ozon
OH-Zahl	Hydroxylzahl
p.a.	pro analysi
PECVD	plasma-enhanced chemical vapour deposition
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVA	Polyvinylalkohol
rel.	relativ
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RF	Rückfluss
rpm	revolutions per minute

---

RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
SMC	sheet moulding compound
SWNT	single-walled nanotube
TBPEH	tert-Butylperoxy-2-ethylhexanoat
TBPEHC	tert-Butylperoxy-(2-ethylhexyl)carbonat
TGA	thermogravimetrische Analyse
t	Tonnen
UP-Harz	ungesättigtes Polyesterharz (beinhaltet Reaktivverdünner (z.B. Styrol))
USA	United Staates of America
UV-Licht	ultraviolettes Licht
z.B.	zum Beispiel



# **I THEORETISCHER TEIL**

# 1 EINLEITUNG

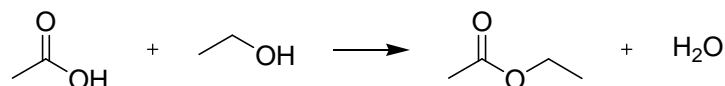
Aus unserem täglichen Leben sind Kunststoffe nicht mehr wegzudenken, man entdeckt sie überall. Sei es z.B. in Form von Joghurtbechern, Kleidung, Schuhsohlen, Zahnbürsten, Verpackungen, Skiern, Autoreifen, CD's oder Haushaltsgeräten. Die Einsatzbereiche für Kunststoffe werden ständig erweitert, so dass andere eingesetzte Materialien von Kunststoffen verdrängt werden. Für spezielle Anwendungen ist es aber notwendig die Kunststoffe dafür entsprechend neu zu entwickeln. Auf die Eigenschaften von Kunststoffen kann man entweder durch die geeignete Wahl der Monomere bei der Synthese oder mit Hilfe von Additiven Einfluss nehmen.

Auch das Thema der Dissertation „Antistatische Ausrüstung von duroplastischen Kunststoffen“ beschäftigt sich mit der Entwicklung von neuen Kunststoffen. Anwendung finden nicht nur polymere Werkstoffe mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften, sondern auch Kunststoffe mit elektrischen Eigenschaften, die auf die Anwendung abgestimmt sind. Speziell sollen nachfolgend ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze) und Epoxidharze (EP-Harze) als Vertreter duroplastischer Kunststoffe betrachtet werden. Diese Kunststoffe besitzen aufgrund ihrer chemischen Struktur hervorragende isolierende Eigenschaften mit einem spezifischen Oberflächenwiderstand von größer als  $10^{12} \Omega/\square$ . Für spezielle Anwendungen ist es aber erforderlich, den spezifischen Oberflächenwiderstand dieser Materialien abzusenken. UP-Harze finden in Sheet Molding Compound (SMC) in der Automobilindustrie Anwendung. Die antistatische Ausrüstung hat in diesem Fall die elektrostatische (Pulver-)Lackierbarkeit zum Ziel. Die Epoxidharze finden z.B. in der Elektroindustrie als Prüfadapter für Leiterplatten Einsatz, dort ist die elektrische Ableitfähigkeit der Materialien in einem Bereich zwischen  $10^6 - 10^8 \Omega/\square$  wünschenswert.

## 2 UNGESÄTTIGTE POLYESTERHARZE (UP-HARZE)

### 2.1 CHEMISCHE GRUNDLAGEN DER UNGESÄTTIGTEN POLYESTER-HARZE<sup>[1-6]</sup>

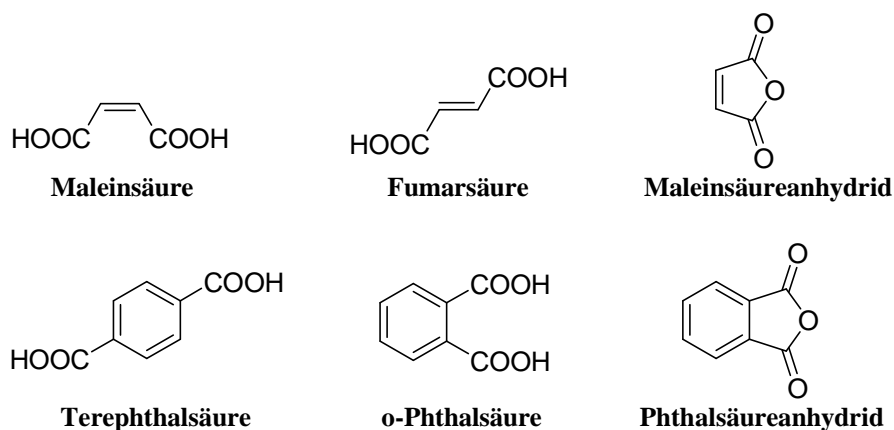
Die chemische Gleichgewichtsreaktion einer Säure mit einem Alkohol zu einem Ester und Wasser ist schon seit dem 19. Jahrhundert bekannt.



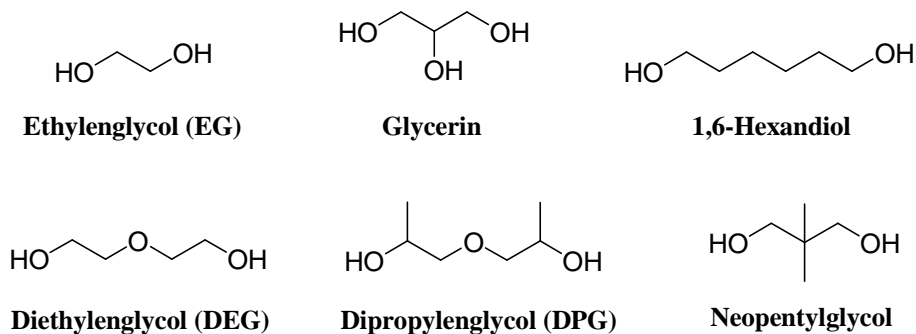
**Abb. 1:** Veresterung von Essigsäure mit Ethanol zum Essigsäureethylester

Synthetische Ester wurden für die Kunststoffindustrie aber erst bedeutend, als es gelang, Polymerverbindungen auf diese Weise darzustellen. Die ersten Polyester waren Alkydharze, die hauptsächlich in der Lackindustrie Anwendung fanden. Im Jahr 1942 wurde in den USA damit begonnen, ungesättigte Polyesterharze im technischen Maßstab zu produzieren.<sup>[7]</sup>

Die Herstellung von UP-Harzen erfolgt in zwei Stufen. In der ersten Stufe wird ein ungesättigter Polyester mittels einer Kondensationsreaktion aus bi- oder polyfunktionellen Carbonäuren oder deren Anhydriden und Glycolen unter Inertgasatmosphäre erhalten (Abb. 4). Die benötigten C-C-Doppelbindungen in der Molekülkette werden durch ungesättigte organische Säuren eingeführt. Häufig verwendete Ausgangsstoffe sind in Abbildung 2 und 3 zusammengestellt.



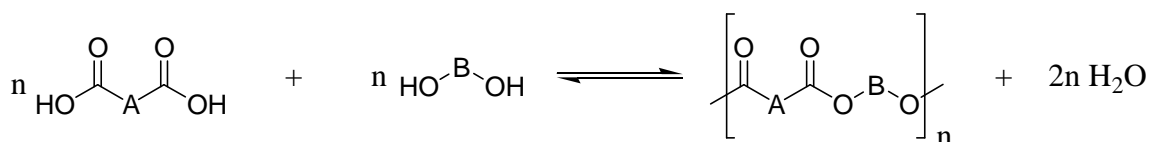
**Abb. 2:** Auswahl von ungesättigten Dicarbonsäuren und Säureanhydriden für ungesättigte Polyester



**Abb. 3:** Auswahl mehrwertiger Alkohole zur Herstellung von ungesättigten Polyestern

Meist werden verschiedene monomere Bausteine miteinander kombiniert, denn bei der alleinigen chemischen Aushärtung von Maleinsäure bzw. deren Anhydrid unter Verwendung eines Reaktivverdünners (z.B. Styrol) resultiert ein UP-Harz mit sehr eng beieinander liegenden Vernetzungspunkten (Doppelbindungen), so dass ein sehr sprödes Produkt erhalten wird.

Bei der Herstellung im technischen Maßstab sind für die Polykondensation vier Methoden entwickelt worden: Schmelzekondensation, azeotrope Kondensation, Lösungsmittelkondensation und Umesterung. Die Schmelzekondensation findet am häufigsten Anwendung, während mit Hilfe der azeotropen Kondensation ungesättigte Polyester unter milden Bedingungen dargestellt werden können. Da es sich bei dieser Umsetzung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, muss das bei der Reaktion entstehende Wasser nahezu vollständig entzogen werden. Man erhält Makromoleküle mit einer durchschnittlichen relativen Molmasse zwischen 1000 und 3000 g/mol. Da sich an den Kettenenden Carboxylgruppen befinden, ist eine Umsatzkontrolle des Reaktionsfortschrittes durch die Bestimmung der Säurezahl realisierbar.<sup>[8]</sup> Die ungesättigten Polyester liegen bei Raumtemperatur je nach chemischem Aufbau als hochviskose Flüssigkeit, pastös oder fest als sprödes, glasähnliches Produkt vor.

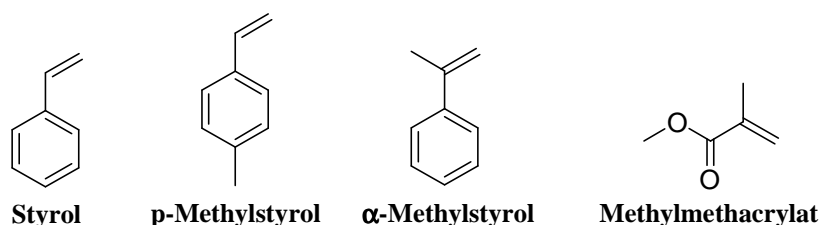


**Abb. 4:** Reaktionsschema der Polykondensationsreaktion<sup>[5]</sup>

Bei der Polykondensation von Maleinsäureanhydrid mit einem Diol erfolgt bei ca. 80 °C die Ringöffnung unter Bildung eines Halbesters. Dieser Reaktionsschritt verläuft exotherm ohne

die Entwicklung von Wasser. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 135 °C erfolgt die thermische Veresterung, wobei die eingebauten cis-Doppelbindungen der Maleinsäure dann bei höheren Reaktionstemperaturen (150 – 200 °C) durch thermische cis/trans-Isomerisierung in trans-Doppelbindungen umgelagert werden.

In Stufe 2 wird das erhaltene, noch heiße Polykondensationsprodukt mit einer ungesättigten monomeren Verbindung gemischt. Diese Lösung wird UP-Harz genannt. Beide Komponenten besitzen somit reaktive C-C-Doppelbindungen. Beispiele für eingesetzte Monomere sind in Abbildung 5 zu sehen. Styrol ist dabei das Monomer, welches am häufigsten Anwendung findet. In der Praxis wird das noch heiße Polykondensationsprodukt (60 – 80 °C) sofort in das Monomer eingerührt, dadurch wird ein gut handhabbares, fließfähiges Harz erhalten.



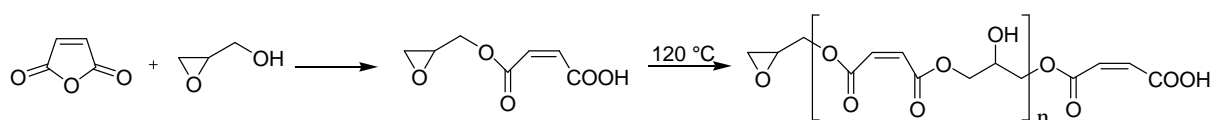
**Abb. 5:** Auswahl von Vernetzungsmonomeren für die Herstellung ungesättigter Polyester- und Vinylesterharze

Diese Monomere sind aber nicht nur zur Einstellung einer geeigneten Viskosität enthalten, sondern ebenso als Reaktionspartner mit dem Ziel der dreidimensionalen Vernetzung durch eine radikalisch eingeleitete Copolymerisationsreaktion. Deshalb werden sie oft als Reaktivverdünner bezeichnet. Anforderungen an diese Vernetzungsmonomere sind zum einen eine niedrige Viskosität und zum anderen eine ausreichende Reaktivität bei der Vernetzung. Dabei darf die Geschwindigkeit der Selbstpolymerisation der Monomere nicht größer sein als die Copolymerisationsgeschwindigkeit mit dem ungesättigten Polyester. Bei Verwendung von elektronegativeren Comonomeren (z.B.: Styrol, Vinylacetat) bilden sich kürzere Vernetzungsbrücken zwischen den Polyesterketten, dadurch wird ein harter duromerer Kunststoff erhalten. Finden dagegen elektropositive Comonomere (z.B. Methylmethacrylat) Anwendung, erhält man durch die Ausbildung von langen Methylmethacrylatblöcken weichere Duomere.<sup>[9]</sup>

Ebenso können zusätzlich gesättigte Säureverbindungen verwendet werden, welche die Funktion der Reaktivitätsregulierung, Kettenverlängerung oder der Realisierung bestimmter Eigenschaften haben.

Desweiteren sind in UP-Harz-Formulierungen zur Stabilisierung Inhibitoren, z.B. Hydrochinon oder p-tert-Butylbrenzcatechin, und zur Verringerung von Styrolverdunstungen während der Polymerisation Paraffine enthalten.

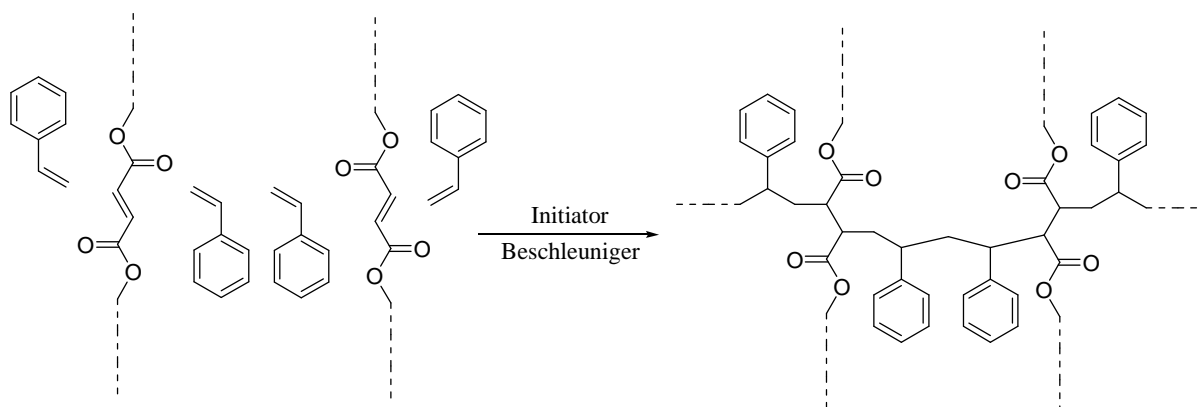
Die Herstellung von Polyesternern kann auch direkt durch eine Polyaddition realisiert werden. Dabei erfolgt die Umsetzung der Säureanhydride mit Epoxiden bei Anwesenheit eines Katalysators (Abb. 6).<sup>[10-12]</sup>



**Abb. 6:** Polyaddition zur Herstellung von ungesättigten Polyestern<sup>[11]</sup>

## 2.2 DER WEG VOM UP-HARZ ZUM DUROMER

Die Vernetzung der UP-Harze (Härtung) kann auf Grund vorhandener reaktiver C-C-Doppelbindungen im Polykondensationsprodukt, als auch im Reaktivverdünner (z.B. Styrol), durch eine radikalisch eingeleitete Polymerisationsreaktion erfolgen.

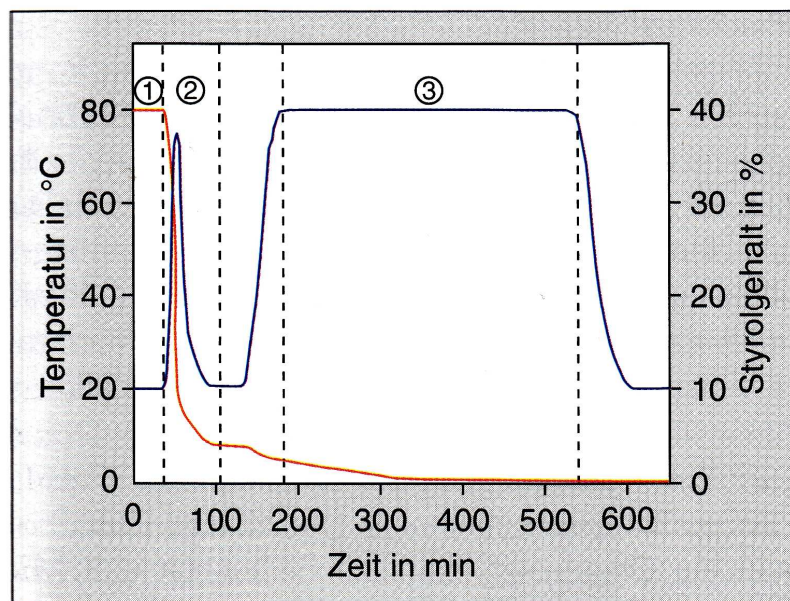


**Abb. 7:** Schematische Darstellung der radikalischen Copolymerisation mit Styrol vom UP-Harz zum Duromer<sup>[13]</sup>

Als Radikalinitiatoren der Copolymerisation des Polyesters und des Monomers dienen organische Peroxide, durch deren Zersetzung freie Radikale gebildet werden. Durch die Reaktion der freien Radikale mit ungesättigten Einheiten in der Polyesterkette oder des Reaktivverdünners wird eine Kettenreaktion gestartet, die theoretisch erst nach dem

Aufbrauchen aller Doppelbindungen beendet ist. Als Ergebnis erhält man ein dreidimensional vernetztes Produkt (Abb. 7).

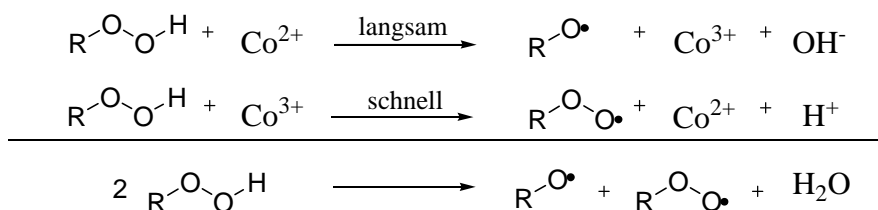
Der Vernetzungsvorgang verläuft exotherm, d.h. während der Reaktion der Polymerketten mit den Monomeren steigt die Temperatur bis zu einem Maximum an (Abb. 8). Dieser Prozess wird Gelieren genannt, da die Viskosität ebenfalls ansteigt. Innerhalb dieses Zeitfensters muss die Formgebung der Harzmasse erfolgt sein. In der anschließenden Aushärtezeit kühlt das Material ab, denn die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisationsreaktion sinkt durch Abnahme der Beweglichkeit und somit ist eine geringere Wärmeentwicklung zu beobachten.<sup>[1]</sup> Die Nachhärtung ist für eine gute Witterungs- und Chemikalienbeständigkeit zwingend notwendig. Die dabei verwendete Temperatur richtet sich nach dem verwendeten UP-Harz.<sup>[5]</sup> Bei der Nachhärtung wird der Gehalt an Restmonomeren und der Gehalt an ungesättigten Einheiten in der Polyesterkette weiter abgesenkt.



**Abb. 8:** Zeitlicher Verlauf der Aushärtung ungesättigter Polyesterharze (① Gelierzzeit, ② Aushärtungszeit, ③ Nachhärtung, — Temperatur, — Styrolgehalt<sup>[1]</sup>)

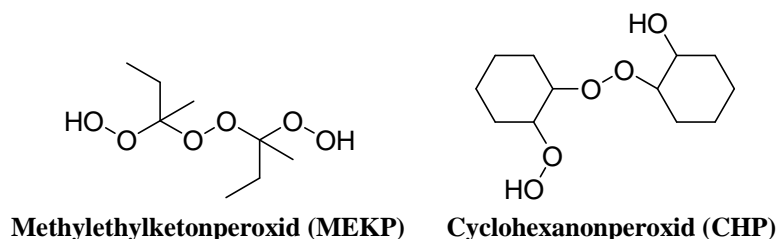
Die Zersetzung der Peroxide zu freien Radikalen kann durch Erhitzen (Warmhärtung) oder durch Zugabe von Beschleunigern (Kalthärtung) resultieren. Für die Kalthärtung des UP-Harzes ergeben sich zwei Möglichkeiten:

- Härtung mittels Sikkativmetallen (organische Salze, meist Cobaltsalze) und Ketonperoxid
- Härtung mittels Benzoylperoxid und Aminbeschleuniger



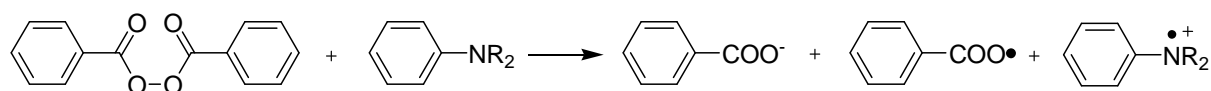
**Abb. 9:** Bildung von Radikalen aus organischen Peroxiden und einem Kobaltbeschleuniger<sup>[7]</sup>

Bei der Verwendung von organischen Cobaltsalzen bilden sich durch die Oxidation des zweiwertigen zum dreiwertigen Cobaltion freie Radikale. Das katalytisch wirksame zweiwertige Cobaltion kann durch eine Reduktion mittels Peroxid aus dem dreiwertigen regeneriert werden (Abb. 9). Der Katalysator wird somit während der Aushärtung nicht verbraucht.<sup>[2]</sup> Beispiele für dafür verwendete Peroxide sind in Abbildung 10 zu sehen. Durch die Konzentration und das zum Einsatz kommende Peroxid kann ein Einfluss auf die Gelierzeit genommen werden.



**Abb. 10:** Organische Peroxide für die Kalthärtung von UP-Harzen mittels Cobaltsalzen

Die Aktivierung unter Nutzung von tertiären aromatischen Aminen verläuft nach einem anderen Mechanismus (Abb. 11). Es bildet sich durch Anlagerung der nucleophilen Aminogruppe an die elektrophile Peroxidgruppe ein labiler Komplex aus, der schnell zu Radikalen zerfällt. Alle gebildeten Radikale stehen zur Initiierung der Polymerisation zur Verfügung.<sup>[2]</sup> Da die Weiterreaktion des Aminium-Radikals zum Amin nur in geringer Ausbeute stattfindet, d.h. der Beschleuniger während der Vernetzung praktisch aufgebraucht wird, muss die Dosierung des Amins entsprechend hoch erfolgen.<sup>[7]</sup>

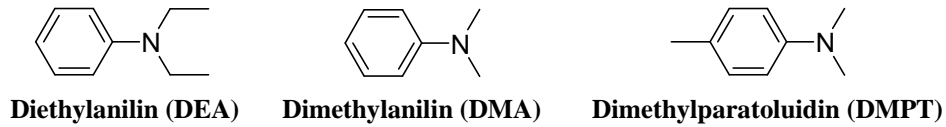


**Abb. 11:** Bildung von Radikalen aus einem organischen Peroxid und einem tertiären Amin<sup>[7]</sup>

Allerdings ist dieses System im Vergleich zu den Cobaltsalzen reaktiver, so dass auch Härtungen bei Temperaturen von bis zu 5 °C möglich sind.<sup>[13]</sup> Abbildung 12 zeigt Beispiele

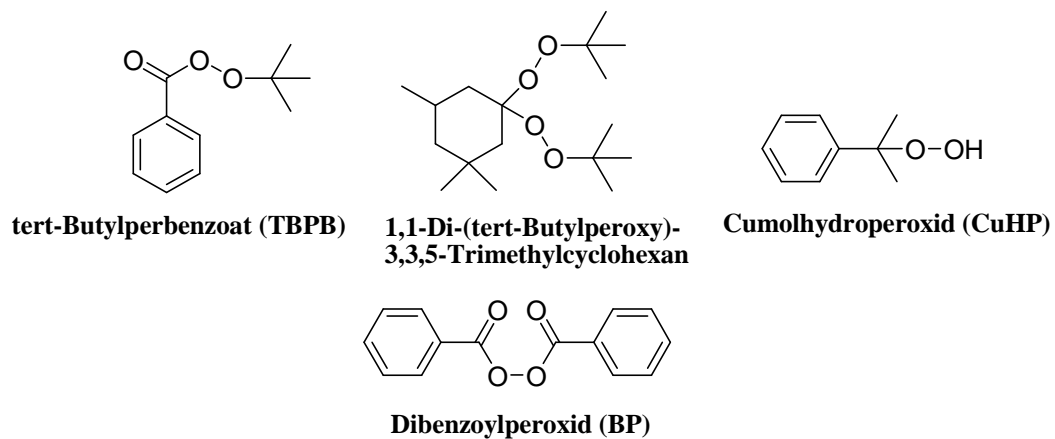


tertiärer Amine für die Kalthärtung von UP-Harzen. Je nach Wahl des Aminbeschleunigers kann die Gelierzeit gesteuert werden.



**Abb. 12:** Organische Peroxide für die Kalthärtung von UP-Harzen mittels tertiärer Amine

Die Warmhärtung wird ebenfalls durch den Einsatz von Peroxiden realisiert. Die Härtung erfolgt hier bei Temperaturen oberhalb der Zerfallstemperatur der Peroxide in Radikale. Um die Aushärtung effektiv zu gestalten, werden meist mehrere Peroxide auf einmal verwendet. Einige Beispiele sind in Abbildung 13 dargestellt.



**Abb. 13:** Organische Peroxide für die Warmhärtung von UP-Harzen

Ebenso ist eine Aushärtung von UP-Harzen unter dem Einfluss von UV-Licht unter Verwendung eines Lichtinitiators möglich. Im Falle von dicken Laminaten und pigmentierten Schichten ist die Kombination mit der Warm- oder Kalthärtung notwendig, um eine vollständige Reaktion zu ermöglichen.

## 2.3 WERKSTOFF SMC – ENTWICKLUNG UND VERARBEITUNG<sup>[1, 5, 6, 14, 15]</sup>

Die Prozesstechnologien SMC (engl. sheet moulding compound) und BMC (eng. bulk moulding compound) stellen die bedeutendsten Verfahren für die Herstellung von faserverstärkten Kunststoffen dar. Während SMC ein verarbeitungsfähiges, flächiges Halbzeug aus vernetzungsfähigen Harzen ist, liegt das BMC-Material als teigartige Knetmasse vor. Die Zusammensetzung der Inhaltsstoffe von SMC und BMC ist in Tabelle 1 gegenüber gestellt.

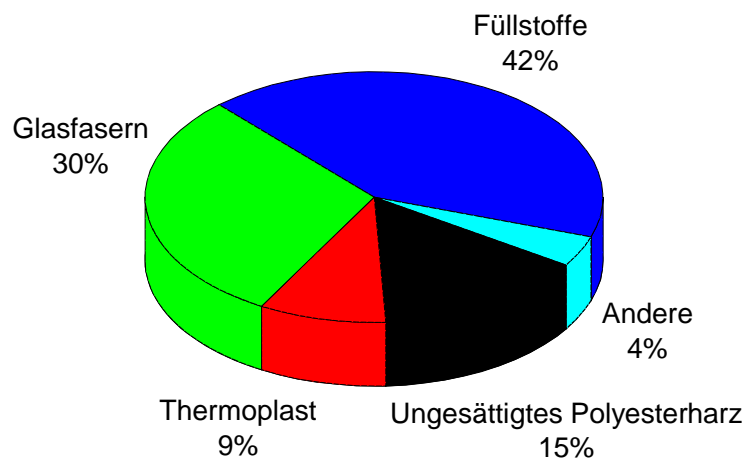
**Tabelle 1:** Vergleich der Zusammensetzungen von SMC und BMC (Angaben in Gew.%)<sup>[14]</sup>

	SMC	BMC
UP-Harz	50 - 70	50 - 70
Anti-Schrumpf-Additiv	30 - 50	30 - 50
Organisches Peroxid	1.0 - 2.0	1.0 - 2.0
Füllstoff	100 - 200	175 - 350
Trennmittel (z.B. Zinkstearat)	3.0 - 6.0	2.0 - 5.0
Pigmente	0 - 10	0 - 10
Eindickpaste (35% MgO)	1.0 - 2.0	0.3 - 2.0
Glasfaserlänge [mm]	20 - 50	3 - 12
Glasfasergehalt	20 - 40	3 - 15

Charakteristisch für das SMC-Verfahren ist die Fließfähigkeit der Formmassen bei der Verarbeitung unter dem Einsatz von Druck und Temperatur in einem Presswerkzeug.

Die Hauptanwendungsbereiche von SMC sind die Automobilindustrie, die Elektroindustrie, der Maschinenbau und die militärische Luftfahrt. Der Jahresumsatz im Jahr 2008 betrug in Europa 280 000 t.<sup>[16]</sup>

Der Werkstoff SMC zeichnet sich durch eine leichte Formgebung, Korrosionsfreiheit, ein geringes spezifisches Gewicht im Vergleich zu Metall (30 % Gewichtsvorteil), eine gute Steifigkeit, einen linearen Ausdehnungskoeffizienten in der Größenordnung von Stahl und eine ausreichend hohe Temperaturbeständigkeit aus.



**Abb. 14:** Zusammensetzung der Inhaltsstoffe einer SMC-Standardrezeptur

Im duroplastischen Faser-Kunststoff-Verbund SMC sind folgende Komponenten enthalten:

- ungesättigtes Polyester- oder Vinylesterharz als Matrix
- thermoplastische Additive zur Schwundkompensation
- mineralische Füllstoffe zur Kosten- und Schwindungsreduktion
- interne Trennmittel
- organische Peroxide zur Steuerung der Härtereaktion
- Inhibitoren zur Optimierung der Lagerstabilität
- Eindickmittel
- Farbpasten
- Fasern, meist Glasfasern
- Additive, funktionale Additive zur Steuerung der Produkteigenschaften
- (Aluminiumhydroxid als Flammschutzmittel)

In Abbildung 14 ist die prozentuale Zusammensetzung der Inhaltsstoffe einer SMC-Standardrezeptur graphisch dargestellt. Da die Komponenten Harz und Glas in vielen Variationen verfügbar sind, kann man sie beliebig kombinieren, um so ein optimal auf eine bestimmte Anwendung abgestimmtes Produkt zu erhalten (z.B. Witterungs- oder Chemikalienbeständigkeit, hohe Oberflächengüte, Festigkeit).

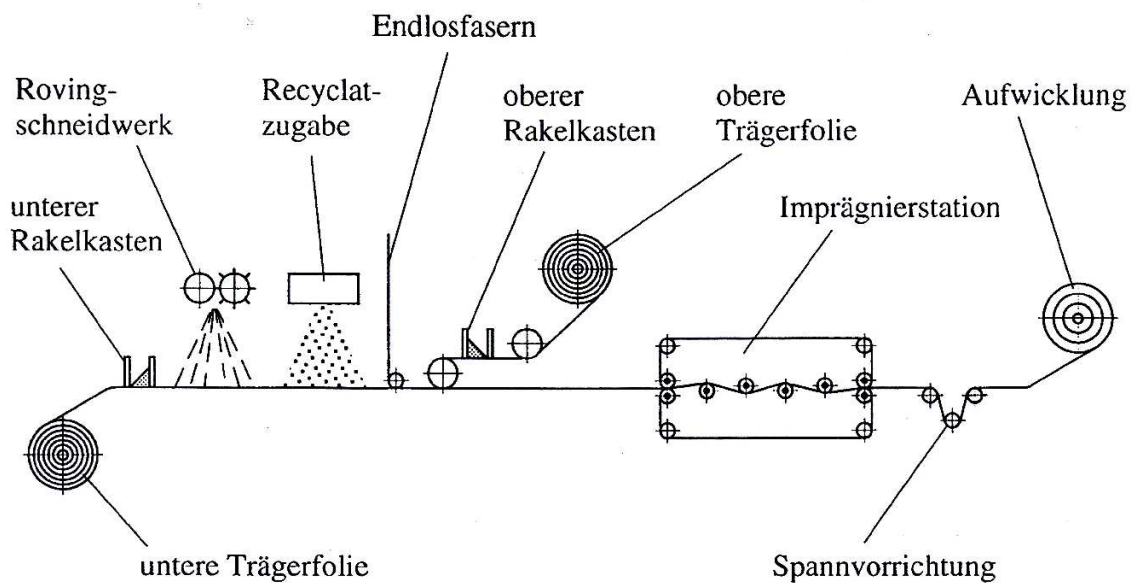
Zur Beeinflussung des Schwindungsmaßes werden thermoplastische Additive zugesetzt, bei denen es sich um in Styrol gelöste Polymerteilchen (z.B. PS, PMMA, PVA) handelt. Im gelösten UP-Harz sind diese Polymerteilchen unlöslich und liegen deshalb fein dispers in einer zweiten Phase vor. Auch während der thermischen Härtung sind diese Phasen

vorhanden und wirken durch ihre Ausdehnung einer Schwindung durch die Vernetzungsreaktion entgegen. Nach Liebold unterscheidet man heute zwischen folgenden Standards:<sup>[17]</sup>

- Standard SMC            Schwindung > 0.15%
- Low shrinkage            Schwindung > 0.05% < 0.15%
- Low profile                Schwindung > 0.0% < 0.05%
- Class A                    Schwindung ~ 0%

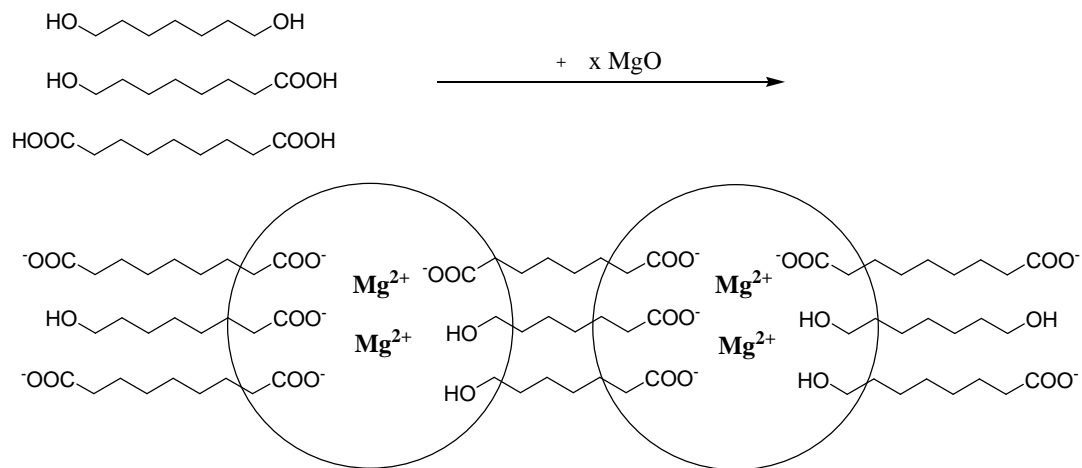
Der Zusatz von thermoplastischen Additiven findet vor allem bei der Herstellung von lackierbaren Karosserieteilen Anwendung, da bei der Verarbeitung praktisch keine Schwindung auftritt. So gefertigte Formteile besitzen eine Class-A-Oberfläche. Dieses Gütezeichen steht für spiegelglatte Oberflächen. Eine genaue Festlegung für die Qualität gibt es allerdings nicht. Die Güte von Class-A wird wie folgt definiert: „Im dauerhaften Einsatz dürfen lackierte Oberflächen anderer Werkstoffe keine schlechtere Oberfläche als lackierte Metallteile aufweisen.“<sup>[18]</sup>

Das SMC-Prozessverfahren beginnt mit dem Anmischen der Harzpaste. Dafür werden alle Komponenten der jeweiligen Rezeptur in einer bestimmten Reihenfolge miteinander vermengt. Daran schließt sich die Fertigung von SMC-Halbzeugen (Prepregs) auf einer Anlage laut Abbildung 15 an. Dabei wird die Harzpaste mittels Rakel in einer definierten Schichtdicke auf eine Polyethylenfolie (Trägerfolie) aufgebracht. Durch die Verwendung der Polyethylenfolie (auch Polyamidfolie möglich) wird zum einen ein Verdunsten des Vernetzungsmonomers Styrol verhindert und zum anderen ist am Ende des Fertigungsprozesses das Aufrollen des Halbzeuges zur einfachen Lagerung möglich. Als nächstes werden die Glasfaser-Rovings mit Hilfe eines Schneidwerkes auf eine definierte Länge geschnitten und fallen dann sofort auf die mit Harzpaste versehene Trägerfolie. Als weiterer Prozessschritt erfolgt parallel die Fertigung einer zweiten mit Harzpaste beschichteten Polyethylenfolie, welche anschließend mit der unteren gefertigten Trägerfolie zusammengeführt wird. Zur optimalen Einbettung und Imprägnierung der Glasfasern in die Matrix werden diese anschließend durch eine Walzstrecke geführt. Zum Schluss erfolgt das Aufwickeln der fertigen SMC-Halbzeuge oder das Zuschneiden zu ebenen Tafeln.



**Abb. 15:** Anlage zur Herstellung von SMC-Halbzeugen<sup>[14]</sup>

Zum Zeitpunkt der Fertigstellung der SMC-Halbzeuge ist es allerdings noch nicht möglich diese mittels Pressen zum gewünschten duromeren Formteil weiterzuverarbeiten. Erst während einer klimatischen mehrtägigen Lagerung derartiger Halbzeuge als nächste Prozessphase erfolgt die Reifung des Halbzeuges zu einem verarbeitbaren Material. Das SMC-Halbzeug nimmt dabei, durch einen Anstieg der Viskosität um ein Vielfaches, einen lederartigen Zustand an. Dieser Viskositätsanstieg verhindert die Separation der Glasfasern während der Lagerung der Halbzeuge und während des Pressens. Ebenso ist das Material jetzt leichter zu verarbeiten, da es fast nicht mehr klebt und so auch ein Ablösen der Schutzfolie möglich macht. Dieser Prozess der Eindickung erfolgt durch eine Säure-Base-Reaktion der enthaltenen Metalloxide und -hydroxide, meist MgO und MgOH, mit den endständigen Carboxylgruppen des Polyesters (Abb. 16). Es bilden sich Magnesiumcarboxylate und Wasser. Da das UP-Harz nur eine geringe Polarität aufweist, sind die salzartigen und hochpolaren Magnesiumcarboxylate in diesem nur in geringen Mengen löslich. Sie bilden deshalb im UP-Harz eine eigene Nanophase (Mg-Carboxylatcluster), welche als multifunktionaler Vernetzungspunkt zu einem starken Viskositätsanstieg im SMC-Halbzeug führt. Während des Pressvorganges werden diese zwar zuerst zerstört, doch nach dem Ende des Fließvorganges erfolgt die Rückbildung.



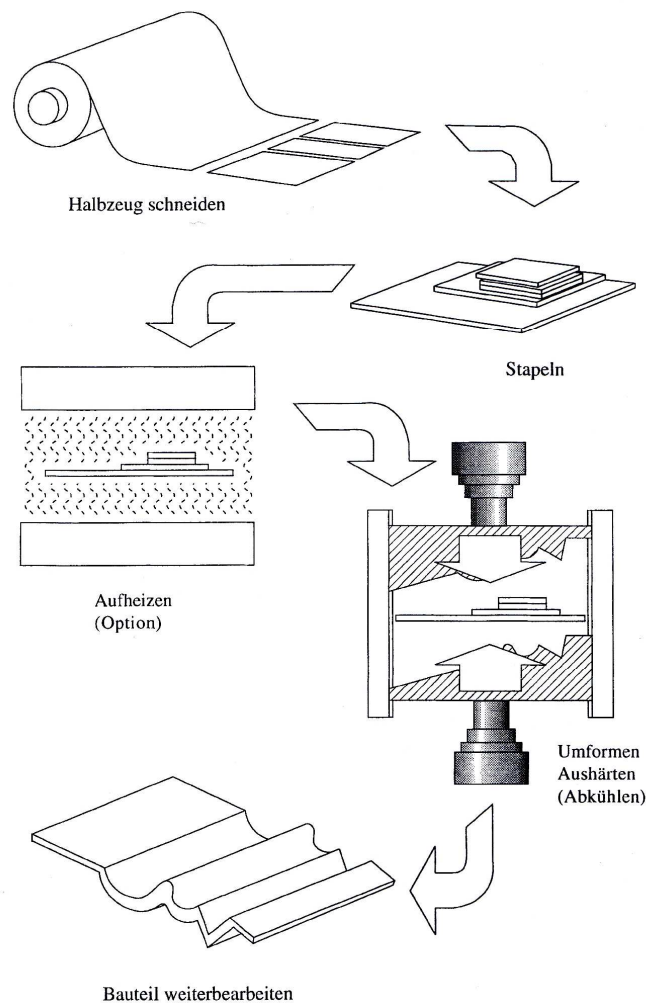
**Abb. 16:** Schematische Darstellung der Eindickungsreaktion durch die Bildung von Mg-Carboxylatclustern<sup>[5]</sup>

Für eine optimale Eindickungsreaktion muss das verwendete UP-Harz speziell eingestellt werden, vor allem die Molmasse und das Verhältnis von Säure- und Hydroxylzahl. Auch hat der Wassergehalt des Harzes und der Harzpaste einen Einfluss auf die erfolgreiche Eindickung. Für eine ideale Eindickung darf die Viskosität in der ersten Stunde nach der Herstellung kaum ansteigen (für die Verarbeitbarkeit zu SMC-Halbzeugen wichtig). In den folgenden 24 Stunden findet ein steiler Viskositätsanstieg statt und nach ca. 2 Wochen stellt sich ein temperaturabhängiges, konstantes Viskositätsniveau ein.

Ein fertig gereiftes Halbzeug ist durch enthaltene Inhibitoren, die die vernetzende Polymerisation verhindern, rezepturabhängig bis zum letzten Verarbeitungsschritt, dem Pressen, lagerfähig. Dieser Zeitraum beträgt ungefähr ein halbes Jahr.

Den letzten Verarbeitungsprozess der SMC-Fertigung stellt das Pressen der Halbzeuge zum fertigen Bauteil dar (Abb. 17). Meist ist dies auf Grund hoher Stückzahlen und um eine reproduzierbare Qualität zu garantieren, eine automatische Fertigung. Die Einbringung der maschinell zugeschnittenen SMC-Halbzeuge in das beheizte Presswerkzeug erfolgt entweder mit Hilfe von Vakuumsaugern oder Nadelgreifern. Die Ausfüllung des Werkzeuges beträgt dabei mindestens 70%. Für die Bauteilqualität ist das korrekte Zuschneiden und Einlegen des Prepregs zwingend notwendig. Die Bedingungen während des Pressens sind rezepturabhängig, meist erfolgt die Fertigung bei Temperaturen von 140 °C bis 150 °C, bei Drücken von 500 MPa bis 1500 MPa und bei Aushärtungszeiten zwischen 30 s und 3 min. Zum Einsatz kommen mit Parallellauf geregelte Schnellhubpressen. Die vollständige Ausfüllung des Werkzeuges erfolgt durch einen Fließvorgang des Halbzeuges zu Beginn des Pressprozesses, erst dann setzt die Vernetzung zum duromeren Werkstoff ein. Die Gelierzeit

des UP-Harzes lässt sich mittels Inhibitorart und -menge beeinflussen, somit kann die Fließzeit im Werkzeug bei der Verarbeitung eingestellt werden.<sup>[19]</sup>



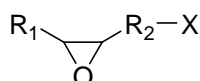
**Abb. 17:** Schematische Darstellung der Fertigungsschritte beim SMC-Pressverfahren<sup>[14]</sup>

Es lassen sich so in einem Arbeitsschritt sehr komplexe Formteile fertigen. Die Vorteile gegenüber sonst eingesetzten Tiefziehblechen sind die Designfreiheit, die günstigen Produktionskosten und die Korrosionsfreiheit.

### 3 EPOXIDHARZE (EP)

#### 3.1 CHEMIE DER EPOXIDHARZE

Ausgangspunkt für die Darstellung von Epoxidharzen sind Epoxide mit funktionellen Gruppen, z.B. Glycidol ( $R_1 = H$ ;  $R_2 = CH_2$ ;  $X = OH$ ), die dann für Kondensations- und Additionsreaktionen verwendet werden können.<sup>[2]</sup>

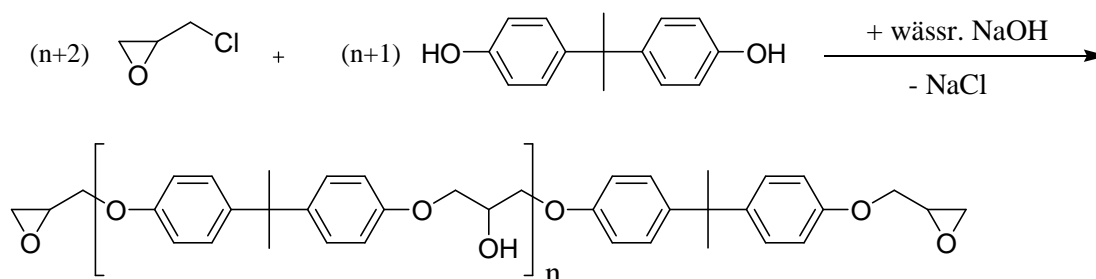


**Abb. 18:** Epoxid mit funktioneller Gruppe X

Epoxidharze sind Polyether, die endständige Epoxygruppen besitzen und durch deren Reaktion ein duroplastisches Material erhalten werden kann. Die Herstellung von Epoxidharzen ist auf zwei Wegen möglich:<sup>[9]</sup>

- durch Reaktion einer Verbindung mit einem aktiven H-Atom (z.B. Phenol) mit Epichlorhydrin
- durch direkte Epoxidierung von Olefinen mit Persäuren

Ein wichtiges Epoxidharz zur Herstellung von Epoxidharznetzwerken ist Bisphenol-A-diglycidylether, welcher durch Reaktion von Bisphenol-A und Epichlorhydrin erhalten wird (Abb. 19).



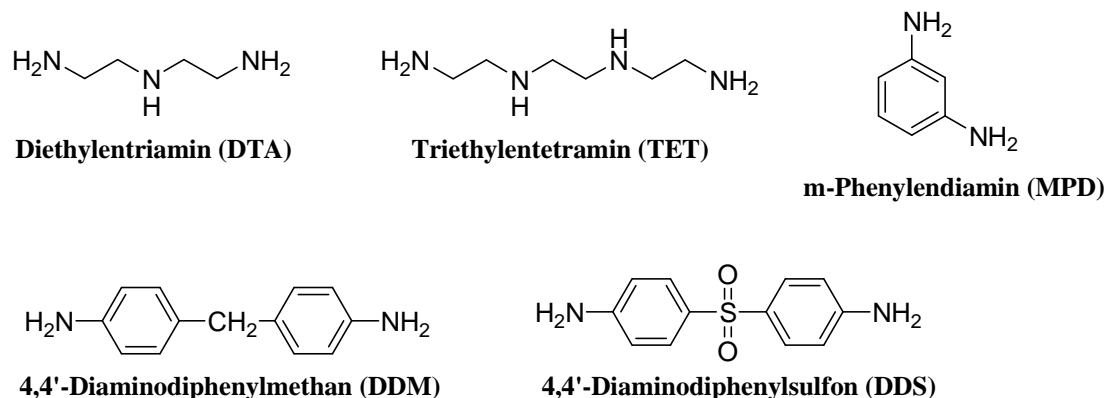
**Abb. 19:** Darstellung eines Bisphenol-A-Epoxidharzes

Die Härtingsreaktion der EP-Harze läuft als Polyaddition ab. Die verwendeten Härter stellen nicht nur Kettenstarter wie bei den UP-Harzen dar, sondern werden als Bausteine in das dreidimensionale Netzwerk des Duromers eingebaut. Somit müssen die gewünschten



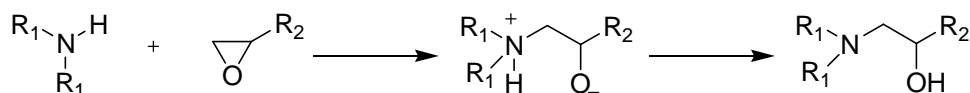
Produkteigenschaften nicht nur über die Wahl des Epoxidharzes, sondern auch über die Wahl des Härters gesteuert werden.

Die Härtung der Epoxidharze kann mit und ohne Einfluss von Temperatur erfolgen. Die Kalthärtung ist mit Hilfe von polyfunktionellen Aminen möglich. Beispiele sind in Abbildung 20 zu sehen.

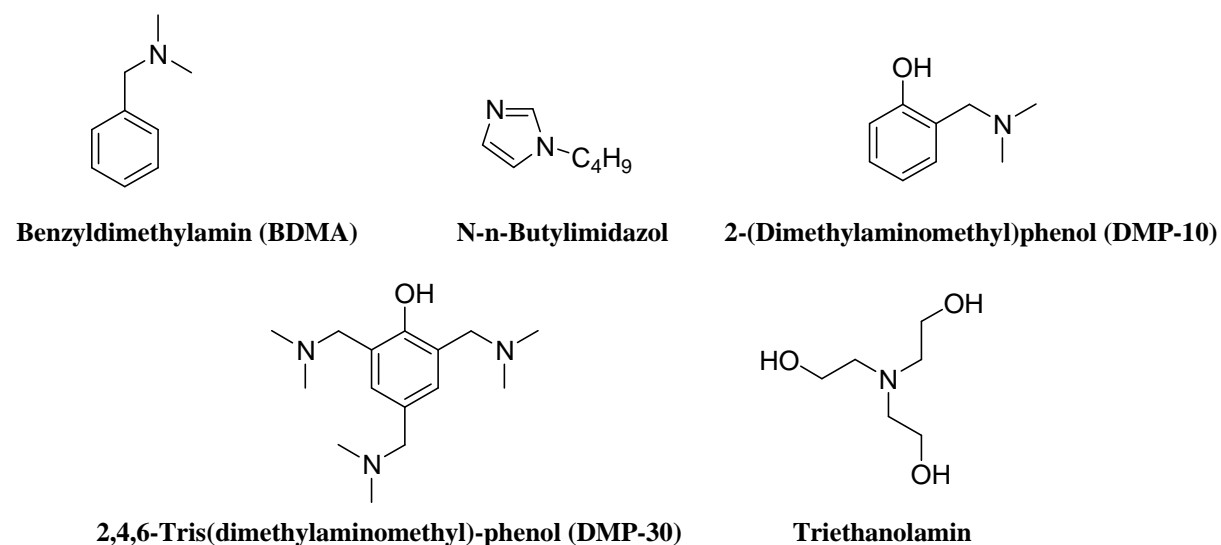


**Abb. 20:** Polyfunktionelle Amine als Härter für Epoxidharze

Die Härtung mit polyfunktionellen Aminen ist in Abbildung 21 veranschaulicht. Sie erfolgt unter Bildung von Poly( $\beta$ -hydroxypropylamin)-Strukturen.

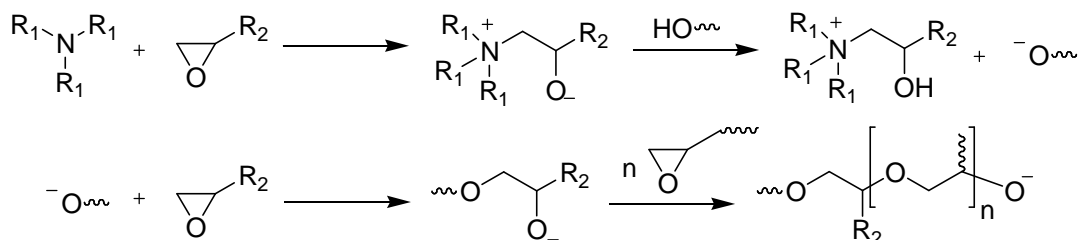


**Abb. 21:** Reaktion von Epoxiden mit polyfunktionellen Aminen, am Beispiel sekundäres Amin<sup>[9]</sup>



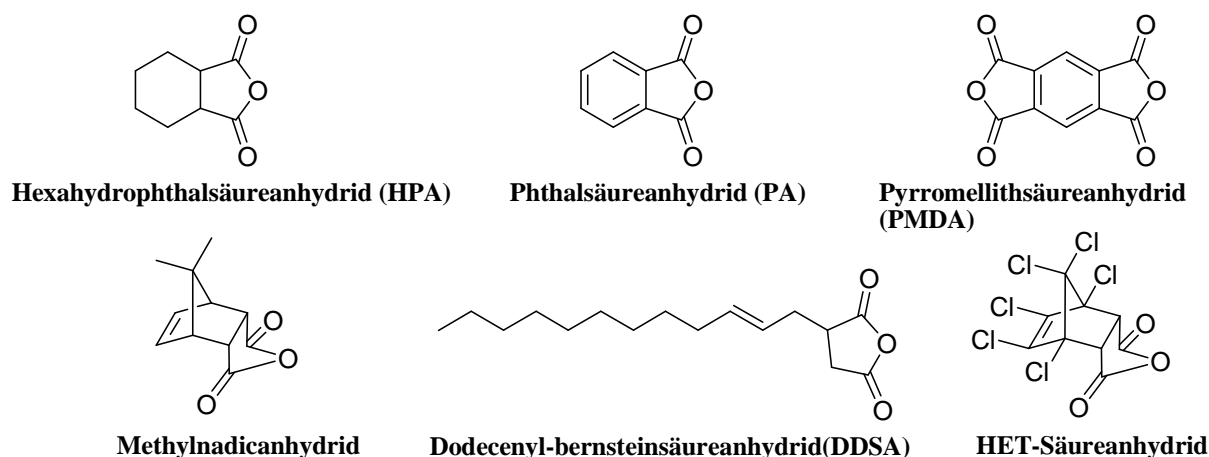
**Abb. 22:** Beispiele für tertiäre Amine als Katalysator zur Epoxidharzvernetzung

Katalytische Mengen an tertiären Aminen wirken beschleunigend auf die Härtung der Epoxidharze. Oft zum Einsatz kommende Amine sind in Abbildung 22 aufgelistet. Abbildung 23 zeigt die Reaktion von Epoxidharzen mit tertiären Aminen.



**Abb. 23:** Reaktion von Epoxiden mit tertiären Aminen<sup>[20]</sup>

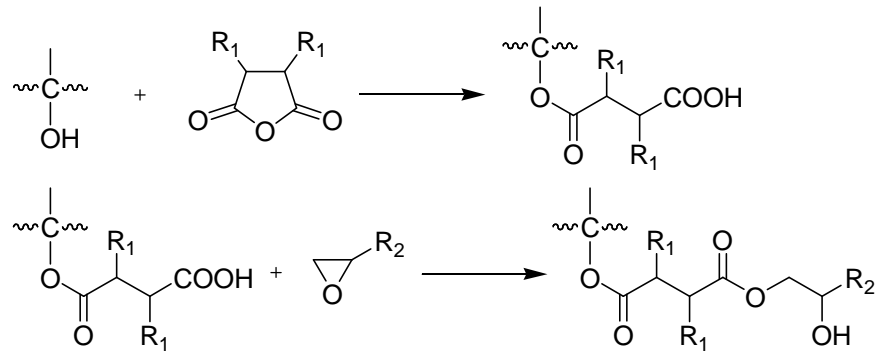
Dagegen kommen für die Warmhärtung (> 80 °C) Carbonsäuren und deren Anhydride (Abb. 24) zum Einsatz, die über Polyester- und Polyetherstrukturen zur Vernetzung führen (Abb. 25 und 26).



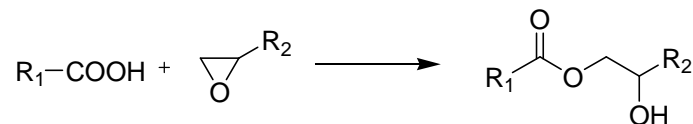
**Abb. 24:** Beispiele für Säureanhydride zur Warmhärtung von Epoxidharzen

Epoxidharze härten mit geringer Schwindung (0,2 – 2%) aus und wegen ihrer guten Benetzungseigenschaften haften sie auf fast allen Materialien. Sie kommen auf verschiedene Weise zum Einsatz: als Zweikomponenten-Klebstoff, als Anstrich, in der Elektroindustrie, nach Verstärkung mit Glasfasern für Bauelemente und Großbehälter. Als technische Konstruktionswerkstoffe kommen sie auch für Anwendungen mit höheren mechanischen und thermischen Beanspruchungen in Frage. Ebenso gibt es SMC-Material auf Epoxidharzbasis.

Aber auf Grund des vergleichsweise hohen Preises kommt es nur bei Spezialanwendungen zum Einsatz.



**Abb. 25:** Reaktion von Epoxiden mit Carbonsäureanhydriden<sup>[20]</sup>



**Abb. 26:** Reaktion von Epoxiden mit Carbonsäuren<sup>[20]</sup>

### 3.2 LAMINATHERSTELLUNG AUS EPOXIDHARZEN

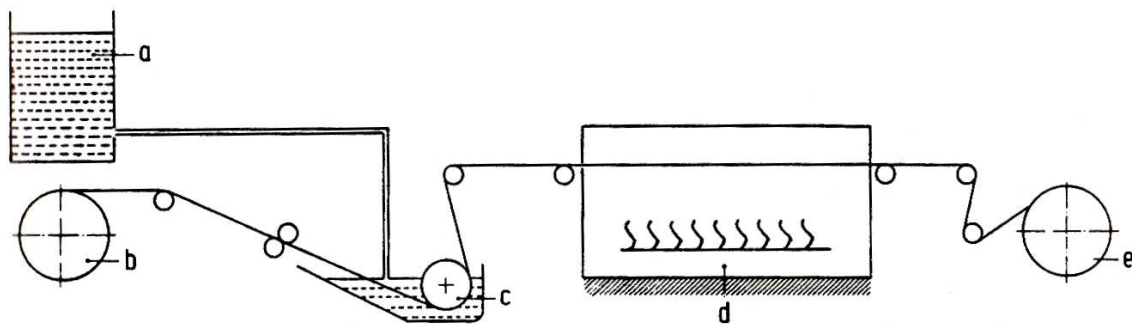
Die Herstellung von verstärkten Duroplastformteilen auf Epoxidharzbasis nach dem Laminierverfahren setzt sich aus zwei Produktionsstufen zusammen:

- 1. Stufe: Halbzeugherstellung (Prepreg)
- 2. Stufe: Formung und Härtung zum Laminat

Die Prepregs können auf zwei verschiedenen Wegen gefertigt werden. Das erste und ältere Verfahren basiert auf der Lösungsmittelimprägnierung, während das zweite bedeutendere Verfahren die Schmelzharzimprägnierung darstellt.<sup>[14]</sup>

Wie schon bei der Namensgebung hervorgehoben, wird bei der Lösungsmittelimprägnierung (Abb. 27) dem Harz/Härter-System bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur soviel Lösungsmittel zugesetzt, dass die notwendige Viskosität für eine vollständige Imprägnierung des Trägermaterials (meist Fasern) erreicht werden kann. Bei Epoxidharzsystemen kann das Imprägnierbad bis zu 50 Gew.% Lösungsmittel enthalten.<sup>[2]</sup>

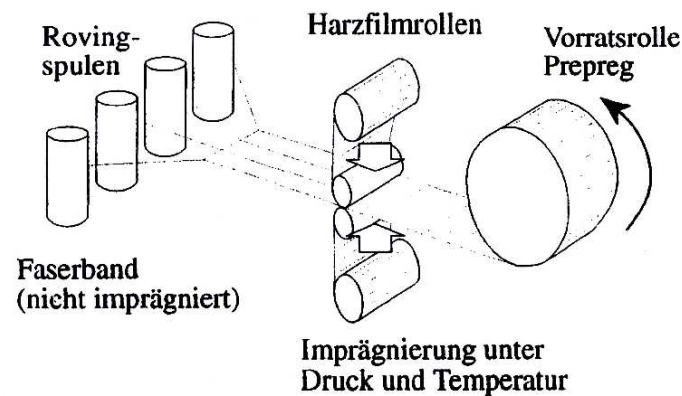
Die Fertigung der Halbzeuge erfolgt durch Führen des Trägermaterials durch das Harz-Lösungsmittelbad. Anschließend wird bei erhöhter Temperatur die Entfernung des Lösungsmittels und ebenso eine Vorvernetzung des Harz/Härter-Systems realisiert. Als Ergebnis erhält man heißhärtende Epoxidharz-Halbzeuge, die bei Raumtemperatur lagerbar sind. Vorteile der Lösungsmittelimprägnierung sind die auch mögliche Imprägnierung von dicken textilen Gebilden und die wesentlich einfachere Umformung der Halbzeuge. Allerdings fallen bei diesem Prozess große Mengen an Lösungsmitteln an. Bei der Firma BK-KUNSTSTOFFE BERNAU GMBH werden die Epoxidharz-Lamine nach diesem Verfahren gefertigt.



a) Imprägnierbad, b) Trägerbahnzufuhr, c) Imprägnieren, d) Trocknen, e) Wickelstation für imprägnierten Trägerstoff

**Abb. 27:** Halbzeugherstellung mittels Lösungsmittelimprägnierung<sup>[2]</sup>

Bei der Schmelzharzimprägnierung (Abb. 28) wird ein Film des Harz/Härter-Systems bei erhöhter Temperatur auf eine Trägerfolie aufgerakelt. In einem zweiten Verfahrensschritt wird das Harzsystem auf der Trägerfolie mittels beheizter Walzen und Druck in das Trägermaterial eingearbeitet. Danach folgen eine Kühlstrecke und das Aufwickeln des fertigen Halbzeugs auf Spulen. So erhaltene Halbzeuge besitzen einen Anteil an flüchtigen Bestandteilen von unter 0.5 Gew.%. Auf diese Weise kann die Fertigung mit einer hohen Reproduzierbarkeit des Flächengewichtes erfolgen.<sup>[14]</sup>

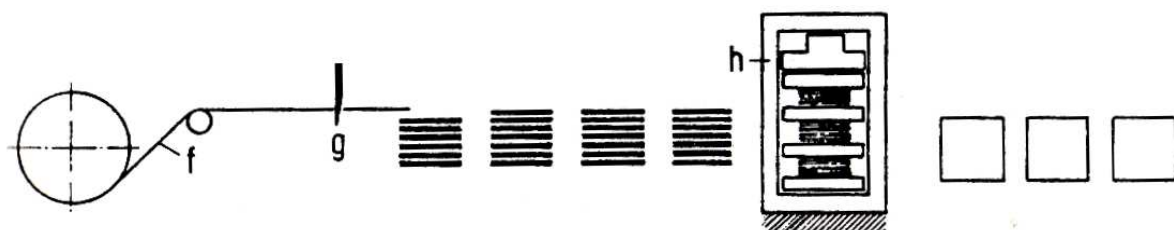


**Abb. 28:** Halbzeugherstellung mittels Schmelzharzimprägnierung<sup>[14]</sup>

Zur Überprüfung der Qualität der hergestellten Halbzeuge werden in der Regel folgende Eigenschaften und Kennwerte ermittelt:<sup>[14]</sup>

- Prepregharzgehalt
- Prepregfasergehalt
- Faserflächengewicht
- Prepregflächengewicht
- effektive Prepregdicke
- Klebrigkeit Prepreg
- flüchtige Bestandteile der Matrix

Die Weiterverarbeitung zu Schichtpressstoffen erfolgt durch das Zuschneiden der Halbzeuge auf die gewünschte Größe, das anschließende Stapeln zur Erreichung der gewünschten Laminatdicke und das abschließende Härten des duromeren Systems in einer Presse (Abb. 29). Zur Überprüfung der Lamineigenschaften werden die Zug-, Biege- und interlaminare Scherfestigkeit ermittelt.



f) Imprägnierte Warenbahn, g) Zuschneidestation, h) Presse

**Abb. 29:** Weiterverarbeitung der Prepregs zu Schichtpressstoffen<sup>[2]</sup>

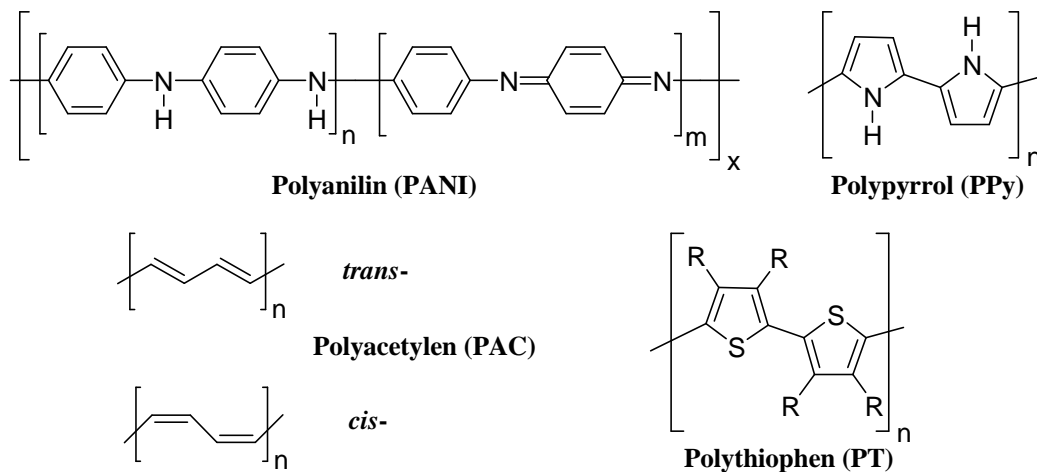
## 4 ELEKTRISCH LEITFÄHIGE KUNSTSTOFFE

### 4.1 ÜBERSICHT

Kunststoffe besitzen vorwiegend eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit, deswegen kommen sie in der Elektrotechnik als Konstruktionswerkstoffe und als Isolierstoffe zum Einsatz.<sup>[21]</sup> Allerdings sind in bestimmten Bereichen auch Kunststoffe mit einer bestimmten elektrischen Leitfähigkeit gefordert, z.B. zum Zwecke der Abschirmung und zur Vermeidung von elektrostatischen Aufladungen.

Eine Möglichkeit Kunststoffe leitfähiger auszurüsten, ist die Verwendung von elektrisch leitenden Substanzen, die während der Verarbeitung zugesetzt werden. Diese Additive sind meist anorganischer Natur, wie z. B.:

- Ruß
- metallische Plättchen oder Fasern
- metallisierte Glasfasern oder -kugeln
- Kohlenstofffasern
- Anthrazitkohlenstaub

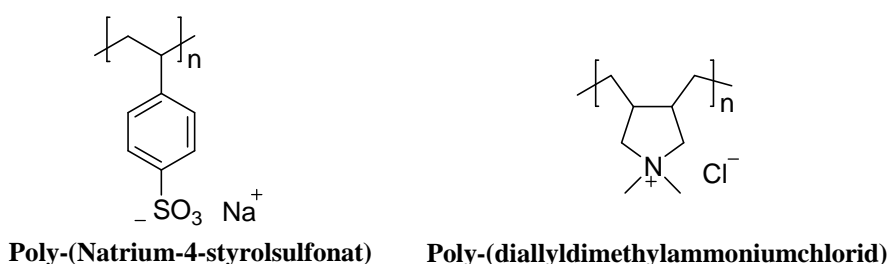


**Abb. 30:** Vertreter intrinsisch leitfähiger Kunststoffe

Die elektrischen Eigenschaften der Kunststoffe resultieren nicht nur aus den Merkmalen der elektrischen Ladungsträger, sondern auch aus dem chemischen Aufbau. Intrinsisch leitfähige Makromoleküle (Beispiele in Abb. 30) sind unter Einhaltung bestimmter Bedingungen in der Lage Ladung auf Grund ihrer Struktur zu transportieren, denn sie besitzen ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem in Form von konjugierten Doppelbindungen.<sup>[22]</sup> Im Grundzustand (ohne

Modifikation) sind diese Polymere allerdings Halb- oder Nichtleiter. Da die Doppel- und Einfachbindungen lokalisiert anstatt delokalisiert und konjugiert vorliegen (Peierls-Verzerrung), gibt es eine Energielücke zwischen dem Leitungs- und dem Valenzband. Erst durch die Einwirkung von Oxidations- oder Reduktionsmitteln entstehen entlang des Polymergerüsts delokalisierte ionische Einheiten. Unter Anlegung einer elektrischen Spannung können sich diese positiven oder negativen Ladungsträger entlang der Molekülkette bewegen. Ein Ladungstransport durch das Material erfolgt. Dabei können sogar elektrische Leiter vergleichbar mit Kupfer gebildet werden. Auf der einen Seite sind die vorhandenen Doppelbindungen im Polymergerüst für die Leitfähigkeit von großer Bedeutung, allerdings sind sie auch die Ursache für die schlechte Verarbeitbarkeit dieser Materialien, denn sie vernetzen sehr leicht und sind anschließend nicht mehr schmelzbar und löslich. Die Anwendungen sind deshalb sehr eingeschränkt.

Auch Polyelektrolyte können Ladungen transportieren. Das sind Makromoleküle, die über eine Vielzahl ionisierbarer Gruppen verfügen (Beispiele in Abb. 31). In polaren Lösungsmitteln dissoziieren sie in ein Polyion, das eine große Anzahl kovalent gebundener ionischer Gruppen (Anionen oder Kationen) trägt und eine der Ladung der Polymerkette entsprechende Anzahl niedermolekularer entgegengesetzt geladener Gegenionen zur Einhaltung der Elektroneutralität.<sup>[23]</sup> Während starke Polyelektrolyte in wässriger Lösung unabhängig vom pH-Wert dissoziiert vorliegen, besitzen schwache Polyelektrolyte ein pH-abhängiges Dissoziationsgleichgewicht. Der Transport der Ladung erfolgt bei Polyelektrolyten über die an die Polymerkette elektrostatisch gebundenen Gegenionen. Die erreichbare Leitfähigkeit im Vergleich zu den intrinsisch leitfähigen Polymeren ist deutlich geringer und liegt im Bereich der Ableitfähigkeit.

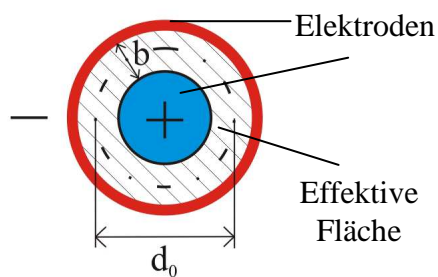


**Abb. 31:** Beispiele kommerzieller Polyelektrolyte

Die Darstellung von Polyelektrolyten im Rahmen dieser Dissertation soll auch ein Schwerpunkt bei der Realisierung der antistatischen Ausrüstung von SMC-Materialien sein.

## 4.2 OBERFLÄCHENWIDERSTAND

Definiert wird der Oberflächenwiderstand als elektrischer Widerstand der dem Stromfluss zwischen zwei Elektroden, die auf einer Oberfläche angebracht sind, entgegengesetzt wird. Zur Bestimmung des absoluten Oberflächenwiderstandes  $R$  kann eine Spalt- oder eine Ringelektrode (Abb. 32) zum Einsatz kommen. Daraus wird unter Einbeziehung der Konstante der effektiven Elektrodenfläche der spezifische Oberflächenwiderstand  $\rho_s$  als Werkstoffkennwert ermittelt. Somit ist ein Vergleich der Oberflächenwiderstände möglich, die mit Hilfe von unterschiedlichen Messständen erhalten wurden.



**Abb. 32:** Messanordnung zur Bestimmung des Oberflächenwiderstandes mittels Ringelektrode (links Prinzipskizze<sup>[24]</sup>, rechts Foto)

Anhand der Größenordnung des spezifischen Oberflächenwiderstandes lassen sich Werkstoffe in verschiedene Kategorien unterteilen (Abb. 33).

Ladungsableitung möglich					Ladungsableitung begrenzt möglich	Ladungsableitung nicht möglich				
Stoffe nicht aufladbar					Übergangsbereich	Stoffe aufladbar				
leitend		ableitend					isolierend			
10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>10</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>13</sup>	10 <sup>14</sup>

**Abb. 33:** Übersicht über die elektrische Leitfähigkeit von Feststoffen<sup>[25]</sup>

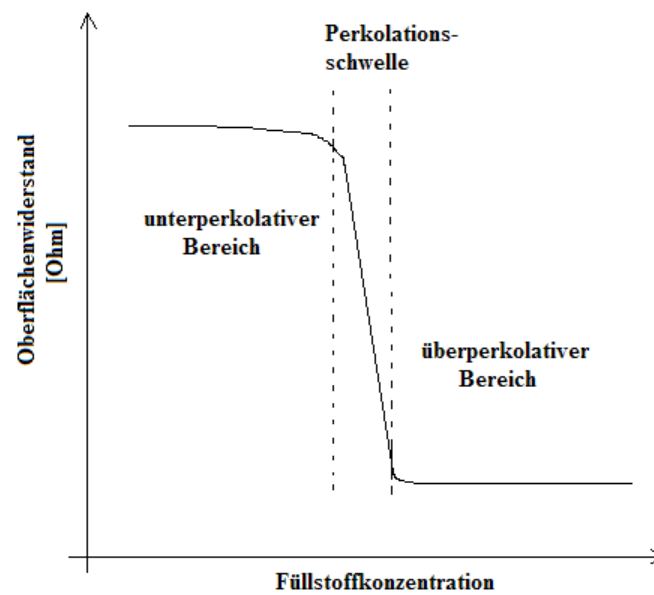


### 4.3 PERKOLATION

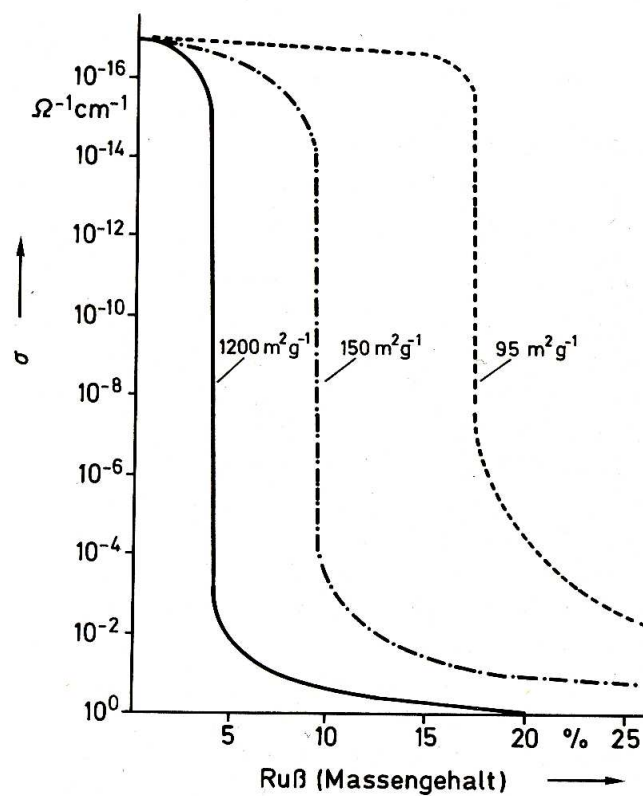
Die Perkolationstheorie wurde von Paul Flory und Walter H. Stockmayer im Zweiten Weltkrieg zur Beschreibung von Polymerisationsprozessen entwickelt. Anhand von Perkulationsmodellen kann die Ausbildung von Netzwerken durch die zufällige Belegung von Plätzen innerhalb eines Gitters beschrieben werden. Als Grundlage wählt man sich in der Regel für zweidimensionale das quadratische Gitter und für dreidimensionale Betrachtungen das kubische Gitter. Die Punktperkolation gibt an mit welcher Wahrscheinlichkeit Gitterpunkte besetzt werden. Bei der Kantenperkolation dagegen werden zufällige Stellen zwischen zwei benachbarten Gitterpunkten mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit besetzt und dadurch verbunden. Die Besetzungswahrscheinlichkeit  $p$  steigt mit der Anzahl der besetzten Punkte innerhalb des Gitters. Sobald ein zusammenhängender Cluster existiert, der sich über das gesamte System ausbreitet, überschreitet das System die sogenannte Perkolationsschwelle  $p_c$ . Die Werte der Perkolationsschwellen unterscheiden sich je nach verwendetem Modell der Punktperkolation und der Kantenperkolation.

Anhand dieser Perkulationsmodelle lassen sich die Phänomäne von Polymerwerkstoffen beschreiben, die mit leitfähigen Additiven versehen wurden. Innerhalb des unterperkolutiven Bereiches sinkt der Oberflächenwiderstand trotz zunehmender Füllstoffkonzentration nur gering. Erst ab einem bestimmten Füllgrad ist eine rapide Absenkung innerhalb eines meist schmalen Füllstoffbereiches zu beobachten, die Perkolationsschwelle wurde überschritten. Dieses Verhalten lässt sich durch die Ausbildung von Strompfaden aus sich berührenden Additivteilchen innerhalb des Polymerwerkstoffes erklären, die bei Steigerung der Additivkonzentration bis zu einem Sättigungspunkt wachsen. Bei weiterer Additivzugabe oberhalb der Perkolationsschwelle erfolgt nur noch eine minimale Absenkung des Widerstandes (Abb. 34).<sup>[26]</sup>

Je nach Morphologie der eingesetzten Füllstoffe stellt sich der Verlauf der Perkulationskurve anders dar. So ist in Abbildung 35 zu sehen, dass bei der Füllung von Polypropylen mit Rußen sich die Perkolationsschwelle mit steigender spezifischer Oberfläche des Rußes zu niedrigeren Füllstoffkonzentrationen verschiebt (Abb. 35).



**Abb. 34:** Spezifischer Oberflächenwiderstand eines Polymerwerkstoffes mit leitfähigem Füllstoff als Funktion der Füllstoffkonzentration (Perkulationskurve)



**Abb. 35:** Spezifische Leitfähigkeit von Polypropylen in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt, Verwendung von Rußen mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen<sup>[27]</sup>

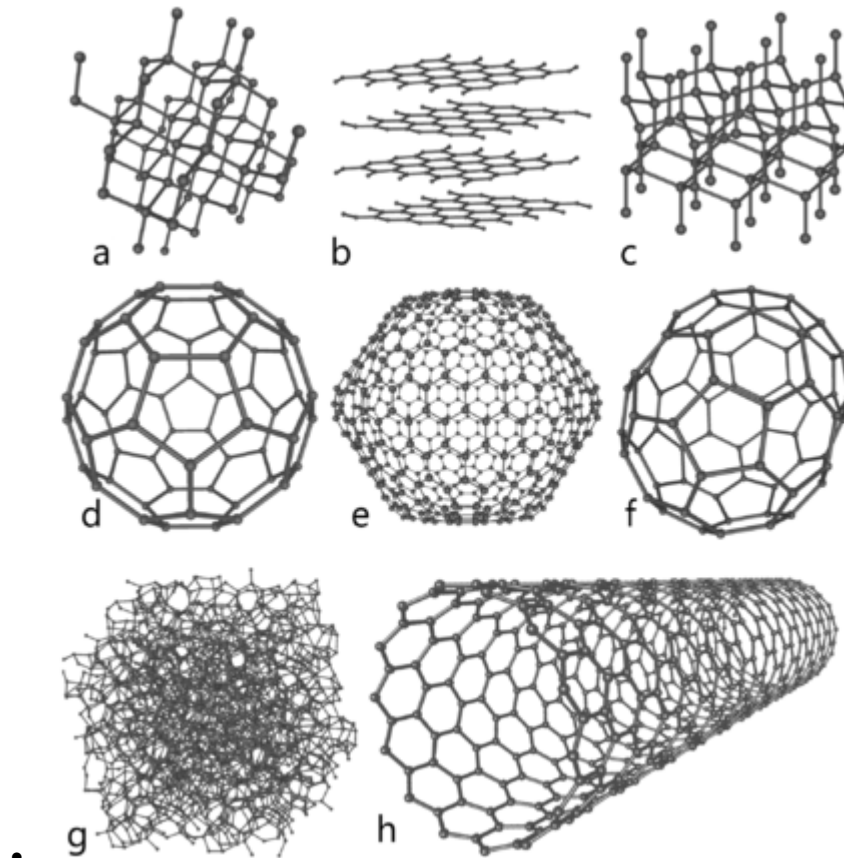
Erfolgt die Herstellung eines leitfähigen Compounds innerhalb der Perkulationsschwelle, unterliegen die resultierenden Eigenschaften des erhaltenen Werkstoffes hinsichtlich der

elektrischen Leitfähigkeit einem sehr großen Schwankungsbereich. Hier führen schon minimale Konzentrationsschwankungen und Inhomogenitäten bei der Verteilung des Füllstoffes zu Abweichungen. Ebenso ist in diesem Füllstoffbereich der Einfluss von physikalischen Größen (z.B. Spannung, Temperatur, Zeit, Druck) sehr markant. Um eine Stabilität und Reproduzierbarkeit der elektrischen und dielektrischen Eigenschaften zu garantieren, wird deshalb meist im überperkolativen Bereich gearbeitet.

Um den gewünschten Oberflächenwiderstand gezielter einstellen zu können, wäre ein schwacher Anstieg innerhalb der Perkolationsschwelle notwendig. So wird in einem Patent die Verbreiterung der Perkolationsschwelle in Silikonkautschuk durch die Zugabe einer Mischung aus Leitrußen unterschiedlicher Morphologie beschrieben.<sup>[28]</sup> Auch ist aus einer Veröffentlichung bekannt, dass die definierte Einstellung der Leitfähigkeit von Polyolefinen durch die Verwendung von Anthrazitkohlenstaub möglich ist.<sup>[29]</sup>

## 5 KOHLENSTOFFNANORÖHREN

Neben den in der Natur vorkommenden Modifikationen des Kohlenstoffes, dem Graphit und Diamant, gibt es inzwischen auch weitere Formen die durch den Menschen zufällig synthetisiert und entdeckt wurden. Bei diesen Allotropen des Kohlenstoffes handelt es sich um nanostrukturierte Formen des Graphits (Abb. 36).

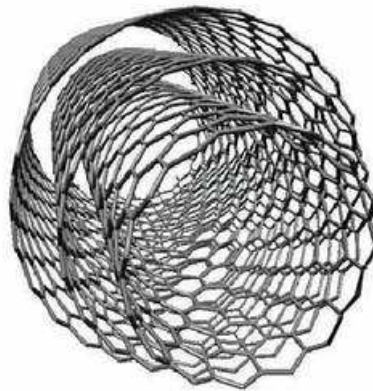


**Abb. 36:** Modifikationen des Kohlenstoffes<sup>[30]</sup>  
 a) Diamant, b) Graphit, c) Lonsdaleite, d) C60 (Buckminsterfulleren),  
 e) C540 Fulleren, f) C70 Fulleren, g) Amorpher Kohlenstoff,  
 h) single-walled CNT

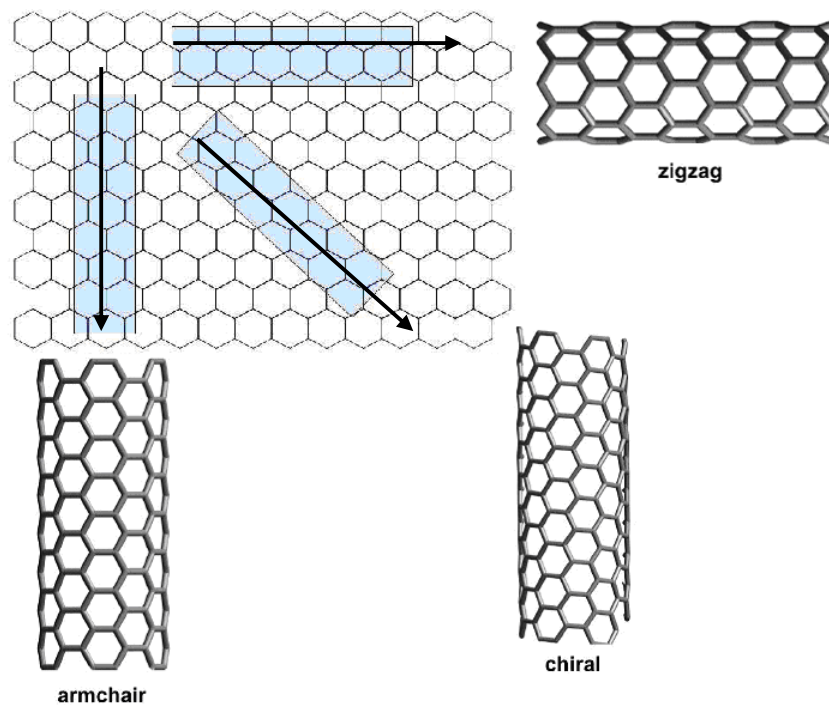
Kohlenstoffnanoröhren sind zylindrische Gebilde mit einem Durchmesser von nur wenigen Nanometern, die Länge kann allerdings bis zu 20 cm betragen.<sup>[31]</sup>

1991 erfolgte zuerst die Entdeckung der mehrschaligen Nanoröhren (MWNT) durch Iijima bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen (Abb. 37). Sie waren als Nebenprodukt bei der Darstellung von Fullerenen bei der elektrischen Lichtbogenentladung entstanden.<sup>[32]</sup>

Den Forschern Bethune<sup>[33]</sup> und Iijima<sup>[34]</sup> gelang es 1993 single-walled CNTs (SWNT) herzustellen und zuletzt wurden 1999 die doppelschaligen Röhren (DWNT) entdeckt.<sup>[35]</sup>



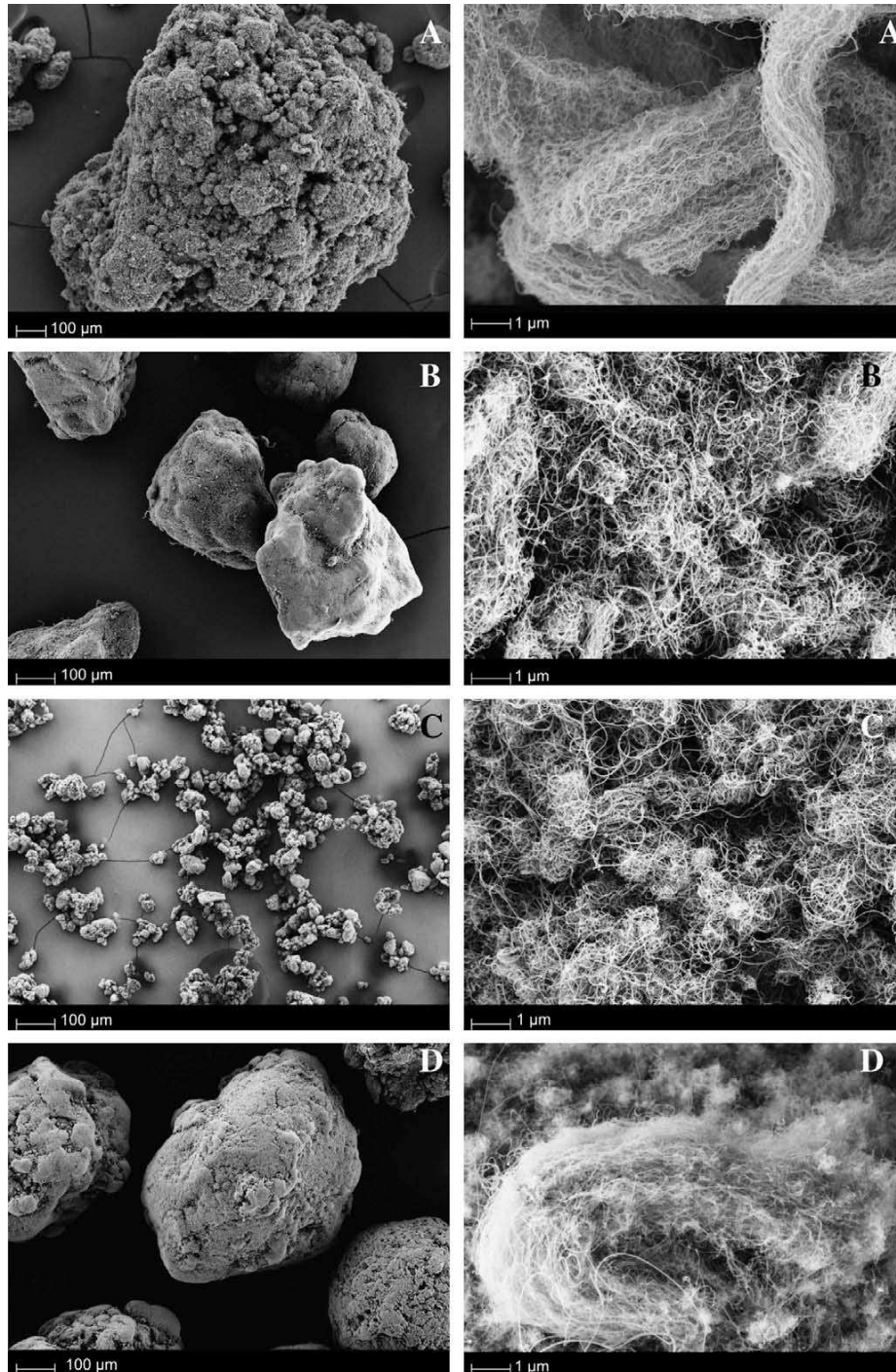
**Abb. 37:** Multiwall carbon nanotube<sup>[36]</sup>



**Abb. 38:** Verschiedene Arten von single-walled carbon nanotubes<sup>[37, 38]</sup>

Die Wände der Kohlenstoffnanoröhren werden wie beim Graphit aus regelmäßigen Sechseck-Strukturen gebildet. Sie können an den Enden offen oder durch Hälften von Fullerenen verschlossen vorliegen. Die Bildung einschaliger CNTs kann man sich als das „Aufrollen“ einer Graphitebene zu einem nahtlosen Zylinder vorstellen. Je nach Richtung der Röhrenachse relativ zum Graphitgitter lässt sich die Struktur der gebildeten CNTs anhand der chiralen Indizes  $(n,m)$  beschreiben (Abb. 38). Die  $(n,n)$ -Struktur wird als armchair und die  $(n,0)$ -Struktur als zigzag bezeichnet. Davon abweichende Konfigurationen werden als chiral bezeichnet. Der Röhrentyp hat einen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der CNTs,

sie können metallisch (armchair) oder halbleitend (zigzag, chiral) sein.<sup>[39]</sup> MWNT dagegen besitzen immer eine elektrische Leitfähigkeit.



**Abb. 39:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen kommerzieller CNTs: Nanocyl™ NC7000 (A), Baytubes® C150P (B), FutureCarbon CNT-MW (C), Graphistrength® C100 (D)<sup>[40]</sup>

Die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren ist mittels folgender Methoden möglich: Bogenentladung, Laserablation, und chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition (CVD)).

Durch die Entwicklung von katalytischen (CCVD) und plasmagestützten Methoden (PECVD) in den letzten Jahren, ist auch die Herstellung großer Mengen CNTs möglich.<sup>[41-43]</sup> Je nach genutztem Herstellungsverfahren und den Prozessbedingungen erhält man CNTs unterschiedlichen Aussehens. Dies spiegeln elektronenmikroskopische Aufnahmen von einigen kommerziell erhältlichen mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren wieder (Abb. 39). Die CNTs liegen stark agglomeriert vor.

Weiterhin ist es möglich CNTs kovalent zu funktionalisieren. Der Schwerpunkt liegt auf den SWNTs, da sie auf Grund der einfachen Struktur einfacher für chemische Funktionalisierungen zu handhaben sind.<sup>[44-46]</sup> Eine Einführung von Funktionalitäten ist durch:

- kovalente Funktionalisierung,
- nichtkovalente Funktionalisierung,
- endohedrale Funktionalisierung und
- Funktionalisierung der durch Oxidation entstandenen Defektstellen realisierbar.

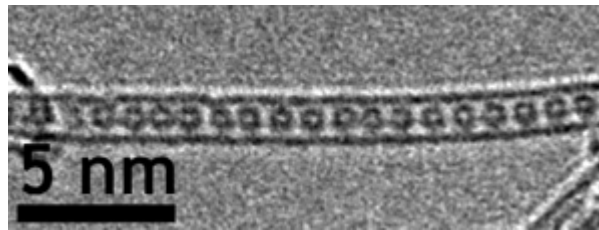
In zwei verschiedenen Regionen der Kohlenstoffnanoröhre kann eine kovalente Funktionalisierung mittels Additionsreaktionen durchgeführt werden, z.B. eine Fluoraddition: zum einen an den Kappen mit relativ hoher Reaktivität und zum anderen an der graphitartigen Seitenwand mit geringer Reaktivität.<sup>[35]</sup> Weil dabei die partiellen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen an diesen Stellen vom  $sp^2$ - in den  $sp^3$ -Zustand überführt werden, erfolgt hierbei gleichzeitig eine Änderung der elektrischen Eigenschaften.<sup>[47]</sup>

Während der Herstellung und der Reinigung der CNTs entstehen Defektstellen.<sup>[44]</sup> Diese  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatome und auch die der Röhrenenden können durch die Behandlung mit geeigneten Oxidationsmitteln (z.B.  $H_2SO_4/HNO_3$ ,<sup>[48]</sup>  $HNO_3$ ,<sup>[49]</sup>  $O_3$ ,<sup>[50]</sup>  $KMnO_4$ <sup>[51]</sup>) zu Carbonsäuren umgesetzt werden. Daraus ergeben sich dann weiterführend bei vorheriger Aktivierung mit Thionylchlorid Derivatisierungen zu Estern und Amiden.<sup>[52]</sup>

Die nichtkovalente Funktionalisierung basiert auf van-der-Waals-Wechselwirkungen oder auf der Fähigkeit des  $\pi$ -Systems der Kohlenstoffnanoröhre durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen Gastmoleküle zu binden. Durch die Funktionalisierung mit oberflächenaktiven Substanzen (z.B. Tensiden) erhalten die resultierenden Nanoröhren einen hydrophilen Charakter und sind

dadurch wasserlöslich.<sup>[53-56]</sup> Ebenso ist gezeigt worden, dass ein geordnetes Umwickeln auf Grund von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit Polymeren realisierbar ist.<sup>[57]</sup>

Weiterhin ist die Einlagerung von Atomen und kleineren Molekülen (z.B. Metallen, Metallsalzen, Gasen, C<sub>60</sub>-Molekülen<sup>[58]</sup> (Abb. 40) und Metallofullerenen<sup>[59]</sup>) im Hohlraum der SWNTs möglich (endohedrale Funktionalisierung).<sup>[60-62]</sup> Die CNTs können entweder direkt bei der Darstellung oder nachträglich gefüllt werden.<sup>[63]</sup>



**Abb. 40:** Hochaufgelöstes TEM eines SWNT gefüllt mit C<sub>60</sub>-Fullerenen<sup>[64]</sup>

Kohlenstoffnanoröhren gehören auf Grund ihrer Eigenschaften zu den am intensivsten untersuchten nanostrukturierten Materialien, so betrug die Zahl der Publikationen im Jahr 2011 ca. 11500.<sup>[65]</sup> Sie besitzen sowohl eine hohe mechanische und chemische Stabilität, als auch hervorragende elektrische und thermische Eigenschaften. Die Zugfestigkeit von SWNT ist im Vergleich zu Stahl fast um zwei Größenordnungen höher.<sup>[39]</sup>

Weiterhin verfügen Kohlenstoffnanoröhren über ein sehr hohes Aspektverhältnis (Länge/Durchmesser-Verhältnis) von bis zu 1000:1<sup>[66]</sup> Dies begünstigt die Ausbildung eines Perkulationsnetzwerkes bei der Einbringung in Kunststoffe. So ist in den sonst isolierenden Werkstoffen die Leitung von Strom und Wärme möglich. Es werden im Vergleich zu anderen Leitfähigkeitsadditiven viel kleinere Mengen an CNTs benötigt, um antistatische Eigenschaften ( $\geq 10^{-9}$  S/cm) zu realisieren.<sup>[67]</sup> Da CNTs stark agglomeriert vorliegen, ist eine hervorragende Dispergierung für eine optimale Ausbildung eines Perkulationsnetzwerkes im Kunststoff erforderlich.



## 6 PROZESS DER PULVERLACKIERUNG<sup>[68]</sup>

Durch Umweltaspekte und die Knappheit der Erdöl-Ressourcen wurde die Entwicklung der Pulverlackierung vorangetrieben. Die erste Idee dazu kam in den 50er Jahren in den USA auf. In den frühen 60er Jahren fand die Pulverlackierung in England erstmals Anwendung in der Beschichtungsindustrie.<sup>[69]</sup>

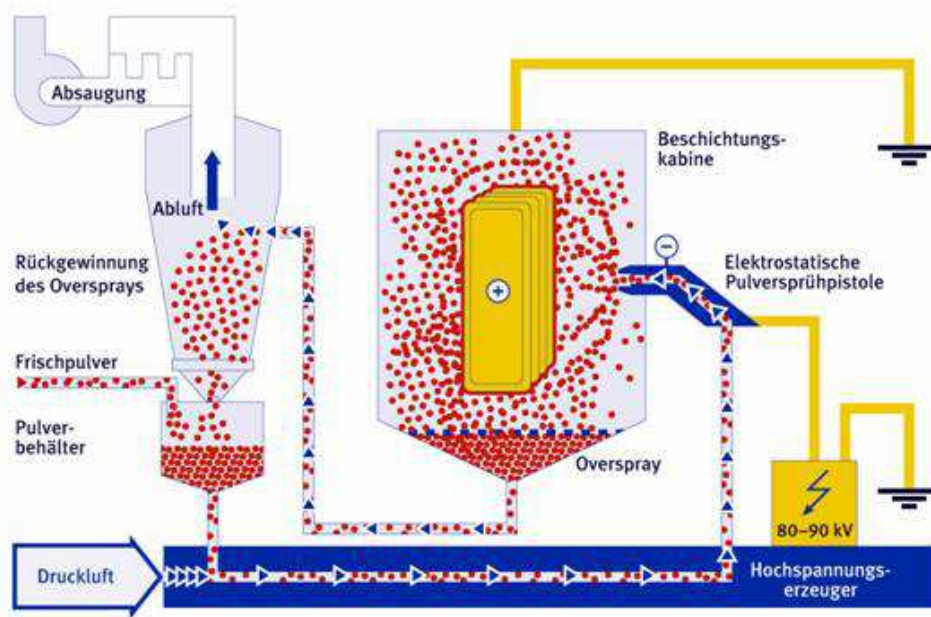
Bei Pulverlacken handelt es sich um organische Beschichtungsmaterialien, die einen Feststoffanteil von 100% aufweisen, d.h. die Beschichtung kann völlig frei von Lösungsmitteln erfolgen. Nach der elektrostatischen Applikation bei Raumtemperatur werden sie auf dem Substrat durch Temperaturerhöhung geschmolzen und verlaufen zu einem geschlossenen Film. Bei enthaltenen duroplastischen Bindemitteln setzt dabei zusätzlich die chemische Vernetzung ein. Als Ergebnis wird ein geschlossener, gut haftender Überzug erhalten, der sowohl dekorative als auch funktionelle Aufgaben erfüllen kann. Grundsätzlich bestehen Pulverlacke aus folgenden Komponenten:

- Bindemittel/Filmbildner (Thermoplaste, Duroplaste)
- Pigmenten und Farbstoffen
- Füllstoffen
- Additiven

Der Lackierprozess ist in drei Prozessstufen gegliedert: Aufladung der Pulverpartikel, Transport zum Substrat und Aufbauen einer Schicht mit anschließender Filmbildung unter Wärmeeinwirkung.

In Abbildung 41 ist eine Pulverlackieranlage mit Overspray-Rückführung dargestellt. Das in der Beschichtungskabine überflüssige Pulver wird in einen Zyklon geleitet und dort von der enthaltenen Luft mittels Zentrifugalkraft abgetrennt. Das so zurückgewonnene Pulver wird mit Frischpulver gemischt und kann erneut für die Pulverlackierung verwendet werden.

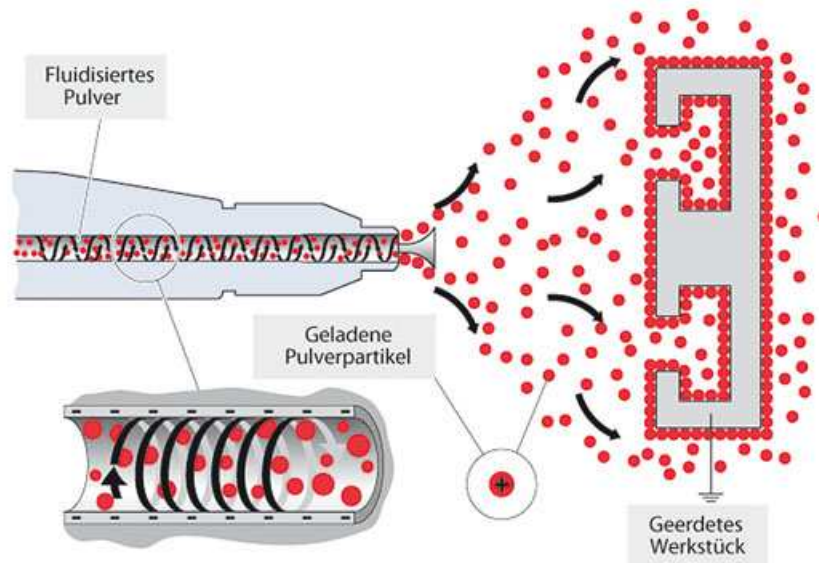
Zur Applikation des Pulverlackes werden elektrostatische Kräfte genutzt. So ziehen sich ungleichnamige Ladungen an und stoßen sich gleichnamige Ladungen ab. Auf diesem physikalischen Prinzip basiert die Fertigung von Pulverlackbeschichtungen. Der aufgeladene Pulverlack haftet so auf einem geerdeten Werkstück für einige Stunden, so dass es möglich ist den Lackfilm auf dem Substrat einzubrennen.



**Abb. 41:** Schematische Darstellung der Pulverlackierung mit Overspray-Rückführung<sup>[70]</sup>

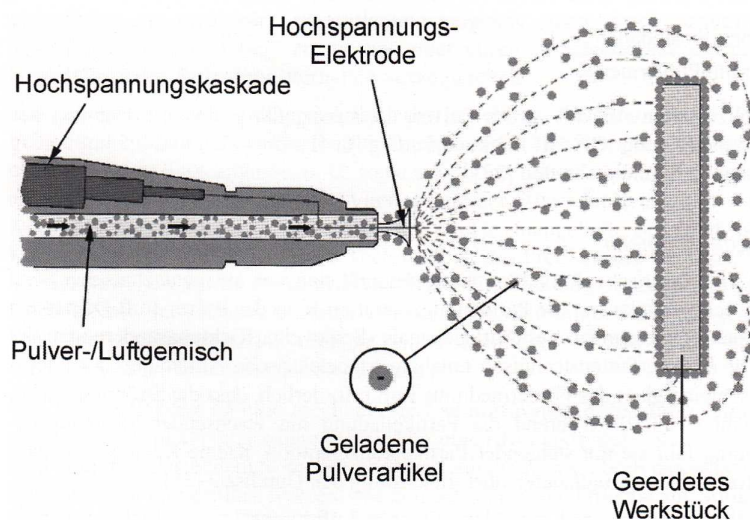
Die notwendige Aufladung des Pulverlackes kann durch einen tribologischen Prozess oder durch Ionisation (Koronaaufladung) stattfinden, die Prinzipien der beiden Methoden sind sehr unterschiedlich.

Eine Möglichkeit der Aufladung der Pulverpartikel resultiert aus dem Entlangreiben der Partikel mit hoher Geschwindigkeit an der Oberfläche der Lackierpistole (mechanische Ladungstrennung). Dieser Vorgang wird als Triboaufladung bezeichnet und ist in Abbildung 42 dargestellt. Die Reibungsauffladung läuft in drei Stufen ab: dem Ladungsübertritt (Elektronen) auf die Partikel bei der Berührung der Wandung, der schnellen Ladungstrennung und den Zerstreuprozessen. Für eine optimale Aufladung der Partikel ist die richtige Wahl des Oberflächenmaterials und der Oberflächengeometrie entscheidend. Als Oberflächenmaterial ist eines zu wählen, auf welchem die Pulverlackpartikel schlecht haften (meist in Form eines PTFE-Rohres). Die Oberflächengeometrie muss so beschaffen sein, dass alle Partikel mit einer hohen Geschwindigkeit für eine ausreichend lange Zeit und mit genügend Turbulenzen an dieser Oberfläche entlangreiben können. Deshalb durchlaufen die Partikel in den Tribosprühgeräten einen ringspaltartig oder spiralförmig ausgebildeten Kanal.



**Abb. 42:** Prinzip der Triboaufladung<sup>[71]</sup>

Jede Ladungsübertragung auf einen Partikel ist mit einem Zurückbleiben der entgegengesetzten Ladung auf der Oberfläche im Sprühgerät verbunden, diese kann gezielt als Ableitstrom abgeführt werden.<sup>[72]</sup>



**Abb. 43:** Prinzip der Koronaaufladung<sup>[68]</sup>

Bei der Ionisationsaufladung (Koronaaufladung) werden gasförmige Ionen mit Hilfe einer Hochspannungselektrode erzeugt. Durch ein starkes elektrisches Feld erfolgt die Aufteilung der Luftmoleküle in Atomkerne und Elektronen und es bildet sich eine Korona um die Aufladungselektrode. Die Beschleunigung der Elektronen erfolgt von einem starken elektrischen Feld. Außerhalb der Korona stoßen diese beschleunigten Elektronen mit

Sauerstoffatomen zusammen und bilden Sauerstoff-Ionen. Beim Durchführen der Pulverpartikel kommt es zu Kollisionen mit den Sauerstoff-Ionen, wobei jeweils Elektronen auf die Partikel übertragen werden (Abb. 43). Für die Aufladung eines Partikels sind Tausende solcher Kollisionen notwendig.

Durch die Triboaufladung entsteht so gut wie kein elektrisches Feld, dies hat im Vergleich zur Ionisation folgende Vorteile:

- kein Faradayscher Käfig: Nischen, Ecken und Hohlräume besser lackierbar
- komplizierte Teilegeometrien möglich
- raue Oberflächen möglich
- besserer Verlauf
- gleichmäßige Beschichtung
- geringer Pulververbrauch
- Mehrfachbeschichtung möglich

Aber die Reibungsaufladung hat gegenüber der Koronaaufladung auch Nachteile:

- hoher Verschleiß des PTFE-Rohrs an der Lackierpistole
- hoher Luftverbrauch
- nicht alle Pulver sind für das Tribo-Verfahren geeignet
- geringer Pulverdurchsatz (Einsatz einer großen Anzahl an Pistolen notwendig)
- längere Aufladezeit der Pulverpartikel

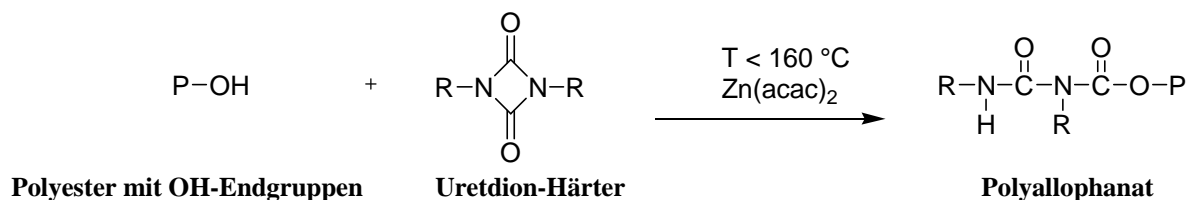
Pulverlacke werden meist auf metallischen Oberflächen, selten auf Kunststoffen appliziert.

Die Hauptgründe dafür sind:

- Kunststoffe sind Isolatoren
- die unzulängliche Adhäsion zu handelsüblichen Kunststoffen
- das Fehlen von Pulverlacken, die schon bei niedrigen Temperaturen härten

Die Einbrenntemperatur der duroplastischen Pulverlacke ist rezepturabhängig und erfolgt in einem Temperaturbereich zwischen 150 °C bis 200 °C, meist bei 170 °C bis 200 °C. Bei diesen hohen Temperaturen können sich duroplastische Substrat-Materialien, wie z.B. SMC, schon zersetzen bzw. verlieren ihre Form. Im Falle von SMC kommt es unter diesen thermischen Bedingungen auch zu Ausgasungen, was wiederum zu Störungen im Lackfilm

führen würde. Somit muss für die Beschichtung von SMC-Materialien auf Pulverlacke mit milderen Härtingsbedingungen zurückgegriffen werden. In einem Patent<sup>[73]</sup> des LEIBNIZ-INSTITUTES FÜR POLYMERFORSCHUNG DRESDEN E.V. wird eine Erfindung dargestellt, die sich mit härtbaren Massen für die Pulverlackherstellung beschäftigt. Bei der Verwendung eines uretdionhaltigen Härters mit einem hydroxyfunktionalisierten Bindemittel und einem Lewissäure-Katalysator ist es möglich die Aushärtung bei niedrigeren Temperaturen in der gleichen Zeit zu realisieren, wie sonst bei höheren Temperaturen (Abb. 44). Das zum Einsatz kommende Bindemittel muss frei von Carboxylgruppen sein bzw. müssen diese parallel über einen Coreaktanden chemisch blockiert werden. Die Erniedrigung der Einbrenntemperatur begründet sich nicht nur durch den Einsatz eines Katalysators, sondern vielmehr konnte beobachtet werden, dass der Mechanismus der Polyadditionsreaktion verändert abläuft.<sup>[74]</sup>



**Abb. 44:** Vernetzung eines Niedrigtemperatur-Pulverlackes<sup>[74]</sup>

Weiterhin erfordert die elektrostatische Applikation von Lack auf Kunststoffen (z.B. SMC-Material) eine ableitfähige Oberfläche.<sup>[75]</sup> Somit muss der spezifische Oberflächenwiderstand in der Regel von  $> 10^{12} \Omega/\square$  abgesenkt werden, im Falle des Korona-Verfahrens auf  $10^9 \Omega/\square$  und für das Tribo-Verfahren auf  $10^8 \Omega/\square$ .<sup>[76]</sup> Dies sind allerdings nur Richtwerte, denn eine erfolgreiche Pulverlackapplikation konnte auch schon bei höheren Oberflächenwiderständen nachgewiesen werden.<sup>[24]</sup> Eine wichtige Rolle spielen dabei die Klimabedingungen.

In der Literatur sind folgende Verfahren für die Pulverlackierung von SMC bekannt:<sup>[24]</sup>

- geerdete Hinterlegung der SMC-Bauteile<sup>[77]</sup>
- Kompstat-Verfahren<sup>[75]</sup>
- Auftrag eines leitfähigen Primers<sup>[78, 79]</sup>
- Zusatz von Leitfähigkeitsadditiven in den SMC-Bulk<sup>[75]</sup>

Allerdings treten bei der industriellen Beschichtung von SMC-Materialien sehr große Probleme auf, da es bei thermischer Beanspruchung zu Popping (Nadelstichen, Poren, Mikrolunkern), Kantenausgasungen, Lang- und Kurzwelligkeit und zu Einfallstellen kommen

kann. Die Ursache dafür ist im vorhandenen Restmonomergehalt (Reaktivverdünner) und in einer dadurch bedingten unvollständigen Aushärtung zu sehen.<sup>[76, 80, 81]</sup>

## 7 AUSGANGSPUNKT UND ZIELSETZUNG

Da Polymere auf Grund ihres strukturellen Aufbaus im Allgemeinen isolierende Eigenschaften besitzen und einen spezifischen Oberflächenwiderstand von  $>10^{12} \Omega/\square$  aufweisen, ist für bestimmte Anwendungen eine antistatische Ausrüstung der polymeren Materialien erforderlich. Eine Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes in einen Bereich  $<10^{10} \Omega/\square$  verhindert sicher elektrostatische Aufladungen und Entladungsvorgänge (Funkenentladung) der polymeren Materialien. Dadurch kann eine Gefährdung von Personen und eine Beschädigung der technischen Ausrüstung vermieden werden. Weiterführend minimiert die Antistatikausrüstung die Staubbelastung, so kann die Lebenszeit von technischen Anlagen verlängert werden. Zudem ermöglicht die Absenkung des Oberflächenwiderstandes eine elektrostatische (Pulver-)Lackierung.

Als Vertreter duroplastischer Kunststoffe wurden für die Dissertation zwei häufig eingesetzte Verbundmaterialien zur Untersuchung der Möglichkeiten einer Antistatikausrüstung ausgewählt: zum einen das Material SMC (Sheet molding compound) und zum anderen Epoxidharzlaminate.

Zur Verbesserung der antistatischen Eigenschaften von Kunststoffen werden üblicherweise leitfähige Additive zugesetzt, wobei sich insbesondere Leitruß als kommerzielles Additiv etabliert hat.<sup>[82-85]</sup> Ferner kommen Stahlfasern, metallische Pulver oder anorganische Pigmente als leitfähige Füllstoffe in duroplastischen Kunststoffen zum Einsatz.<sup>[86, 87]</sup> Diese Additive erzielen die antistatische Ausrüstung allerdings lediglich über eine physikalische Einbringung dieser leitfähigen Zuschlagstoffe. Voraussetzung für eine optimale Wirksamkeit ist eine homogene Verteilung und eine gute Verträglichkeit mit der Polymermatrix.

Aber ebenso ist der Einsatz von polymeren Leitfähigkeitsadditiven denkbar. Diese besitzen gegenüber niedermolekularen Additiven den Vorteil, dass aufgrund der höheren Molmasse und/oder einer kovalenten Anknüpfung am Polymernetzwerk des Matrixpolymers keine Migrationsprozesse auftreten. Die Permanenz der Antistatikausrüstung wäre gegeben. Zum Beispiel konnten polymere Leitfähigkeitsadditive unter Anwendung von polymeranaloge Reaktionen an Cellulose bzw. Cellulosederivaten gewonnen werden. Diese Polymeradditive erzielten durch die Applikation auf bzw. in Holzwerkstoffen nicht nur eine Absenkung des Oberflächenwiderstandes auf  $\sim 10^7 \Omega/\square$ , sondern trugen ebenfalls zu einer Verbesserung der

Werkstoffeigenschaften bei.<sup>[88]</sup> Aufgrund dieser Vorteile soll die Darstellung von polymeren Leitfähigkeitsadditiven im Vordergrund der Dissertation stehen.

## 7.1 ANTISTATISCHE AUSRÜSTUNG VON SMC

SMC-Materialien finden in der heutigen Zeit eine weit verbreitete Anwendung. Die Bauteile erhalten nach der Fertigung je nach Anwendungsbereich meist eine individuelle Farbgebung. Im Hinblick auf die Umweltbelastung ist eine Umstellung der vorwiegend genutzten Flüssiglackierung auf eine elektrostatische (Pulver-)Lackierung erwünscht. Die elektrostatische Applikation von Lack auf SMC-Materialien erfordert eine zumindest im elektrostatischen Sinne leitfähige Oberfläche. Für eine Pulverapplikation/elektrostatische Flüssiglackierung nach dem Corona-Verfahren muss der spezifische Oberflächenwiderstand des SMC-Materials von  $>10^{12} \Omega/\square$  auf etwa  $10^9 \Omega/\square$ , für die Triboaufladung auf  $10^8 \Omega/\square$ , abgesenkt werden.

Bisher wird die antistatische Ausrüstung von SMC-Materialien überwiegend mit Hilfe einer physikalischen Einmischung der leitfähigen Komponente (z.B. Leitrüß) in die Bulkphase oder durch Applikation von Leitrüß in Suspensions- bzw. Leitlackgrundierungen erreicht.

Als Antistatikadditiv für SMC-Materialien ist, wie die nachfolgende Patentliteratur zeigt, insbesondere Carbon Black etabliert:

- **WO 00/16911/ Dow Chemical (1998):**  
Prozess zur Herstellung von elektrostatisch beschichtbarem SMC: spezielles Carbon Black (Partikelgröße  $<125 \text{ nm}$ , Oberfläche von  $275 \text{ m}^2/\text{g}$ ), in Anteilen zwischen 0.4 - 3 Gew.%
- **WO00/49076/ Union Carbide (1999):**  
Leitfähigkeitsadditiv aus Carbon Black (10 – 75 nm, 0.1-10 Gew.% bezogen auf reaktive Matrix und Thermoplast) und thermoplastischem Additiv; wird in Gegenwart eines Gleitmittels in separatem Extrusionsprozess hergestellt
- **US 2001/0018467/ priv. Anmelder (2000):**  
Photopolymerisierbarer Leitfähigkeitsprimer mit bevorzugt Carbon Black (0.1 - 5 Gew.%) oder Metallpulver als leitfähige Komponente



- **WO 2004/014991/ Du Pont (2002):**

Leitfähige 1K-Sperrschichtgrundierung/Anwendung für OEM, Carbon Black, Graphit oder deren Mischungen (Partikelgrößen: 1 – 10 nm)

Nachteile eines Einsatzes von Ruß als Leitfähigkeitsadditiv sind die vergleichsweise hohen notwendigen Füllgrade zur Überschreitung der Perkolationsschwelle, die schon eine negative Beeinflussung der mechanischen Bauteileigenschaften bedingen, sowie Probleme bei der Dispergierung der Rußpartikel. Ferner stellt die starke Eigenfärbung des Additivs ein Problem für die Beschichtung mit niedrigpigmentierten oder hellen Lacken dar. Somit ist diese Technik hauptsächlich für dunkle Farbtöne geeignet bzw. werden alternativ dickere Lackschichten benötigt, was zu einer Kostenerhöhung führt. Aus diesem Grund ist das Interesse der verarbeitenden Industrie an neuen, möglichst transparenten und in das Polymernetzwerk einbaufähigen Antistatika sehr groß, da hierbei eine permanente Ausrüstung mit guter Matrixkompatibilität geschaffen wird.

Somit stand die Synthese von neuen antistatisch wirkenden Additiven im Vordergrund der Promotion. Dabei müssen die Additive verschiedene Anforderungen erfüllen, wie Permanenz, Verträglichkeit mit den anderen Komponenten der Rezeptur, ökologische und ökonomische Effizienz. Um diese Eigenschaften zu sichern, sind Polyelektrolyte besonders geeignet. Sie besitzen eine hervorragende antistatische Wirkung durch ein Polymerrückgrat, das in regelmäßigen Abständen mit ionischen Einheiten versehen ist. Ebenso wäre eine permanente Einbindung in das Polymernetzwerk durch vorhandene reaktive C-C-Doppelbindungen denkbar. Die Darstellung geeigneter Polyelektrolyte kann dabei auf verschiedenen Wegen erfolgen:

- polymeranaloge Reaktionen am ungesättigten Polyester der SMC-Rezeptur
- polymeranaloge Reaktionen an ungesättigten Polyestern mit höheren Funktionalitäten im Vergleich zum ungesättigten Polyester der SMC-Rezeptur
- Polymeraufbaureaktionen unter Verwendung antistatisch wirksamer Monomere

Die elektrostatische Ableitfähigkeit ist sowohl über eine Verbesserung der Oberflächenleitfähigkeit der SMC-Materialien als auch mit Hilfe einer antistatischen Ausrüstung der Bulkphase zu erreichen.

Der Vorteil der Bulkmodifizierung ist der schon erwähnte kovalente Einbau des Additivs in das Polymernetzwerk, wodurch die ionischen Gruppen gleichmäßig verteilt vorliegen

(Perkolationsnetzwerk). Hier ist kein zusätzlicher technologischer Schritt für die Ausrüstung notwendig und bei Nachbearbeitungsprozessen in Folge von Beschichtungsfehlern ist auch nach einem Schleifen der Oberfläche des Substrates die erforderliche antistatische Eigenschaft gewährleistet.

Bei der Oberflächenmodifizierung ist die erforderliche Menge an Additiv zwar wesentlich geringer, aber es ist ein zusätzlicher Prozessschritt notwendig und bei Nacharbeit muss auch nachbeschichtet werden. Aus diesen Gründen wurde im Rahmen der Dissertation lediglich die Realisierung als Bulk-ausrüstung mit neuen, möglichst transparenten sowie permanenten Additiven betrachtet.

## 7.2 ANTISTATISCHE AUSRÜSTUNG VON EPOXIDHARZ

Technische Schichtstoffe auf der Basis von Phenol- und Epoxidharzen finden Anwendung beim Transformatoren- und Motorenbau, bei Stromerzeugungsanlagen, beim Haushaltsgerätebau, beim Messgerätebau und beim Schalter- und elektrischen Apparatebau. Diese duroplastischen Kunststoffe besitzen aufgrund ihrer chemischen Struktur hervorragende isolierende Eigenschaften. Für spezielle Anwendungen (z.B. als Prüfadapter für Leiterplatten auf Epoxidharzbasis (EP-Harze)) ist es aber erforderlich, den spezifischen Oberflächenwiderstand dieser Materialien von  $> 10^{12} \Omega/\square$  bei Normalklima (23 °C, 50% relative Luftfeuchte) in einen Bereich zwischen  $10^6 \Omega/\square$  bis  $10^8 \Omega/\square$  abzusenken. Leitfähigkeit im antistatischen Sinne bedeutet, dass diese duroplastischen Materialien elektrisch ableitfähig sind und sich damit nicht elektrostatisch aufladen bzw. elektrostatischen Aufladungen entgegenwirken.

Die Zielstellung der Dissertation ließ sich hinsichtlich der technischen und technologischen Eigenschaften der Epoxidharzlaminate folgendermaßen eingrenzen:

- Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes in den Bereich zwischen  $10^6$  bis  $10^8 \Omega/\square$ , wobei nicht zwingend transparente Additive erforderlich sind
- Erhalt wichtiger Werkstoffeigenschaften der Lamine
- Temperaturbeständigkeit der Antistatikadditive unter Verarbeitungsbedingungen / Pressbedingungen [Temperatur 165 °C, Presszeit 2.5 Stunden, Pressdruck ca. 60 N/mm<sup>2</sup>]

Für den definierten Leitfähigkeitsbereich von  $10^6$  bis  $10^8 \Omega/\square$  liegen bei Laminaten bisher ausschließlich Untersuchungen an thermoplastischen Werkstoffen vor. Zurzeit auf dem Markt existierende Lamine besitzen einen größeren Schwankungsbereich des spezifischen Oberflächenwiderstandes. Zum Beispiel besitzen Sonderlamine auf Basis von Epoxidharz, Glasgewebe und Leitrüß der Firma VON ROLL HOLDING AG Oberflächenwiderstände im Bereich von  $10^5$  bis  $10^9 \Omega/\square$ .<sup>[102]</sup>

Ausgangspunkt der Untersuchungen waren schon realisierte Versuche der BK-KUNSTSTOFFE BERNAU GMBH zur Ausrüstung von EP-Harzen mit kohlenstoffbasierten Additiven (Leitrüß, Kohle-Kurzfasern). Es war nicht gelungen, den spezifischen Oberflächenwiderstand in den für Leiterplatten-Prüfadapter erforderlichen Bereich zwischen  $10^6 \Omega/\square$  bis  $10^8 \Omega/\square$  (Normalklima) reproduzierbar abzusenken. Bei niedrigen Additivkonzentrationen lagen die für den spezifischen Oberflächenwiderstand erzielten Werte deutlich oberhalb von  $10^8 \Omega/\square$ . Nach Überschreitung der Perkolationsschwelle waren die Werte mit  $< 10^6 \Omega/\square$  zu niedrig. Der spezifische Oberflächenwiderstand konnte damit nicht anwendungsrelevant eingestellt werden. Derartige Probleme bei der Einarbeitung von Leitrüß in die Matrix von Kunststoffen sind aus der Literatur bekannt. Die Dispergierung der Rüßpartikel gelingt nicht in der erforderlichen Qualität/Homogenität, was auch bedeutet, dass zur Überschreitung der Perkolationsschwelle vergleichsweise hohe Füllgrade nötig sind. In vielen Fällen ziehen die erforderlichen Füllgrade bereits eine negative Beeinflussung der mechanischen Werkstoff- bzw. Bauteileigenschaften nach sich.

Gegenstand der Arbeit sollten neben Additiven, die in die Kunststoffmatrix lediglich physikalisch eingemischt werden können, auch Additive sein, die reaktiv an das Matrixpolymer koppelbar sind. Dadurch werden Migrationsprozesse unterdrückt und eine permanente antistatische Ausrüstung erreicht. Weiterhin war zu prüfen, ob durch Einsatz von Additivkombinationen Synergismen auftreten. Solche Synergieeffekte sind aus der Literatur<sup>[89]</sup> bekannt und können eine weitere Reduktion der Additivkonzentration ermöglichen, was insbesondere im Hinblick auf den Erhalt der Werkstoffeigenschaften und eine weitere Kostenminimierung günstig ist.

Nachdem eine Vorauswahl potenziell geeigneter Antistatikadditive im LEIBNIZ-INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG DRESDEN E.V. erfolgte, sollte die Einarbeitung bei der Firma BK-KUNSTSTOFFE BERNAU GMBH im Zuge einer Laminatherstellung realisiert werden. Hierbei waren technologische Fragestellungen im Zusammenhang mit dem Scale-up und Fragen hinsichtlich der Verträglichkeit der Additive mit anderen Systemkomponenten zu

klären. Aus den Industrierversuchen wurden Probekörper zur nachfolgenden Charakterisierung, besonders hinsichtlich elektrischer und mechanischer Eigenschaften sowie zur Klärung von Fragen der Qualitätssicherung, entnommen.

## **II ANTISTATISCHE AUSRÜSTUNG VON SMC**

## II ANTISTATISCHE AUSRÜSTUNG VON SMC

### 8 ERGEBNISSE

#### 8.1 STRATEGIEN FÜR DIE ANTISTATISCHE AUSRÜSTUNG

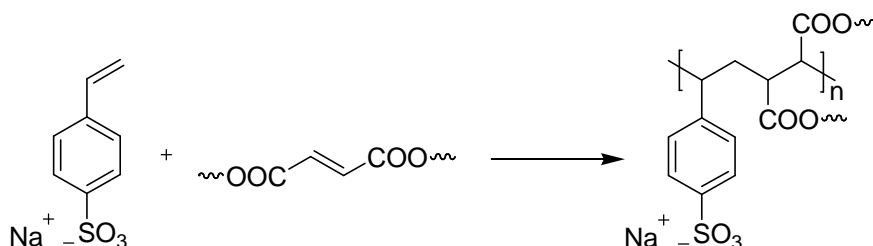
Zur Realisierung einer permanenten antistatischen Ausrüstung des Materials SMC ist eine chemisch kovalente Einbindung des verwendeten Antistatikadditives in das Polymernetzwerk vorteilhaft bzw. erforderlich. Um dies zu erreichen können (Poly-)Elektrolyte Anwendung finden. Zum einen weisen diese durch vorhandene ionische Einheiten eine hervorragende antistatische Wirkung auf und zum anderen können (Poly-)Elektrolyte gewählt werden, die reaktive C-C-Doppelbindungen besitzen und so während der Vernetzungsreaktion in das Polymernetzwerk integriert werden können. Der Vorteil dieser Bulkmodifizierung gegenüber einer physikalischen Einmischung ist der angestrebte chemisch kovalente Einbau in das Polymernetzwerk, wodurch die ionischen Gruppen gleichmäßig verteilt vorliegen und Phasenseparationsprozesse vermieden werden. Ferner führt dieser Ansatz auch zur Verhinderung von Migrationsprozessen kleiner Partikel, so dass die Permanenz der antistatischen Eigenschaften gewährleistet ist. Allerdings muss beachtet werden, dass derartige Modifizierungen weder negativ in die Verdickungs- oder Vernetzungsreaktion während der SMC-Herstellung eingreifen, noch dass die Modifizierung zur Verschlechterung der mechanischen oder optischen Eigenschaften des gepressten Bauteils führen.

Als eine Möglichkeit zur Antistatikausrüstung soll die Verwendung von kommerziellen (Poly-)Elektrolyten bzw. der Austausch von Rezepturkomponenten gegen kommerzielle (Poly-)Elektrolyte Anwendung finden. Aber im Vordergrund der Dissertation steht die Darstellung geeigneter Antistatikadditive auf Basis von Polyelektrolyten. Die Synthese kann dabei auf verschiedenen Wegen erfolgen:

- polymeranaloge Reaktionen an Komponenten der verwendeten SMC-Rezeptur
- polymeranaloge Reaktionen an SMC-Komponenten mit höherer Endgruppenfunktionalität im Vergleich zu den SMC-Komponenten der verwendeten SMC-Rezeptur
- Polymeraufbaureaktionen unter Verwendung antistatisch wirksamer Monomere

## 8.2 VERWENDUNG KOMMERZIELL ERHÄLTLICHER ADDITIVE

Die Einbringung von leitfähigen Gruppen in das Polymernetzwerk des SMC-Materials kann alternativ durch den Austausch von Rezepturkomponenten erfolgen. So ist der Austausch des bisher in der SMC-Rezeptur verwendeten Reaktivverdünners Styrol durch z.B. Styrol-4-sulfonsäure Natriumsalz denkbar (siehe Abb. 45).



**Abb. 45:** Verwendung von Styrol-4-sulfonsäure Natriumsalz in der Vernetzungsreaktion

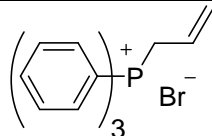
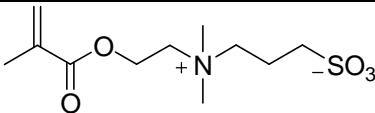
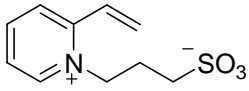
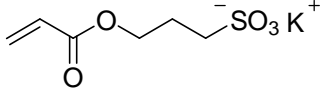
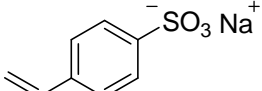
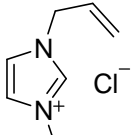
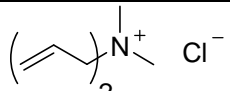
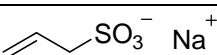
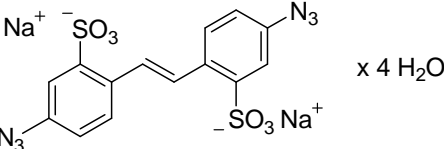
In Vorversuchen wurden zahlreiche kommerziell verfügbare Substanzen (Tab. 2 und Tab. 3) hinsichtlich ihrer antistatischen Wirksamkeit getestet, insbesondere Moleküle mit ionischen Gruppen und ungesättigten Einheiten. Neben niedermolekularen Verbindungen (Elektrolyten) kamen auch polymere Substanzen (Polyelektrolyte) zum Einsatz. Um erste Aussagen bezüglich der Eignung zur Antistatikausrüstung treffen zu können, erfolgte die Applikation der reinen Additive **A1** – **A9** bzw. **B1** und **B2** als Lösung in Wasser oder Dimethylformamid auf ein nicht ableitfähiges Substrat (spezifischer Oberflächenwiderstand  $> 10^{12} \Omega/\square$ ).

**Tabelle 2:** Screening kommerzieller polymerer Substanzen, die ionische Einheiten enthalten (Messwerte aus [24]), spezifische Oberflächenwiderstände der Reinsubstanzen

Abkürzung	Verbindung	Strukturformel	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Raumklima)
<b>B1</b>	Poly-(natrium-4-styrolsulfonat)		$8 \cdot 10^6$
<b>B2</b>	Poly-(diallyldimethylammoniumchlorid)		$3 \cdot 10^5$

Bestimmt wurde der Oberflächenwiderstand nach einer Konditionierung der Proben über einen Zeitraum von 48 h bei einer Temperatur von 21 °C und einer relativen Luftfeuchte von 29%, was in etwa Trockenklimabedingungen entspricht.<sup>[24]</sup>

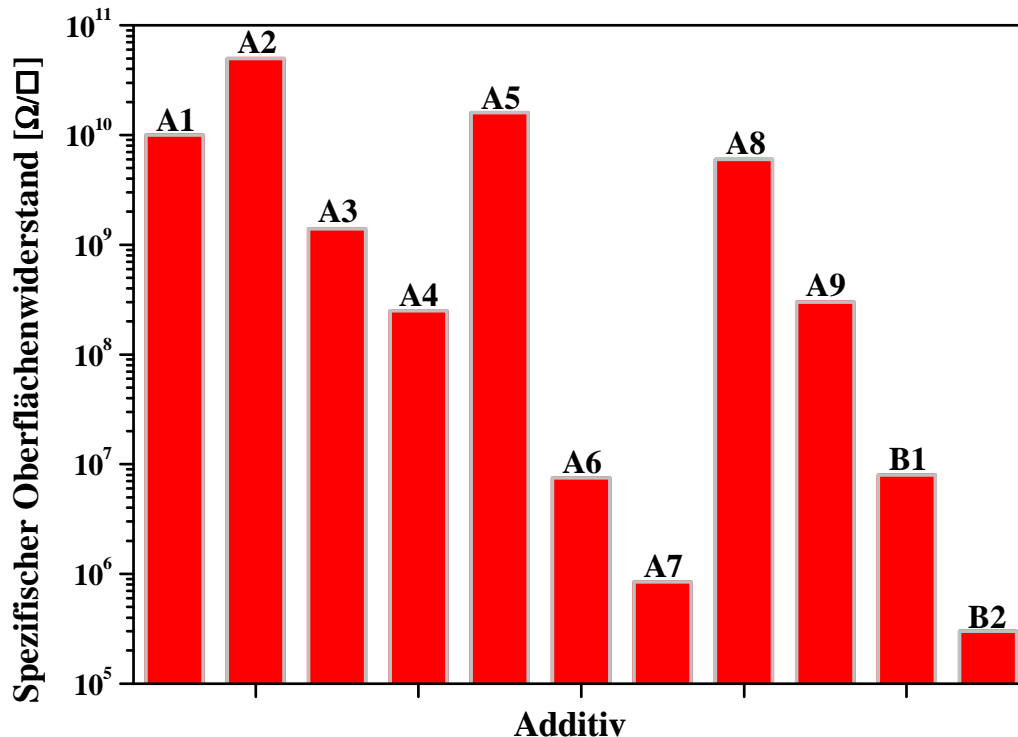
**Tabelle 3:** Screening kommerzieller niedermolekularer Substanzen, die sowohl ionische als auch ungesättigte Einheiten enthalten (Messwerte aus [24]), spezifische Oberflächenwiderstände der Reinsubstanzen

Abkürzung	Verbindung	Strukturformel	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Raumklima)
A1	Allyltriphenylphosphoniumbromid		$1 \cdot 10^{10}$
A2	N-(3-Sulfopropyl)-N-methacryloxyethyl-N,N-dimethylammoniumbetain		$5 \cdot 10^{10}$
A3	1-(3-Sulfopropyl)-2-vinylpyridiniumbetain		$1 \cdot 10^9$
A4	(3-Sulfopropyl)-acrylat Kaliumsalz		$3 \cdot 10^8$
A5	4-Vinylbenzolsulfonsäure Natriumsalz		$2 \cdot 10^{10}$
A6	1-Allyl-3-methylimidazoliumchlorid		$8 \cdot 10^6$
A7	Diallyldimethylammoniumchlorid		$9 \cdot 10^5$
A8	Natriumvinylsulfonat-Lösung		$6 \cdot 10^9$
A9	4,4'-Diazido-stilben-2,2'-disulfonsäure Dinatriumsalz Tetrahydrat		$3 \cdot 10^8$

Die Ergebnisse der untersuchten Substanzen sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt und in Abbildung 46 graphisch dargestellt. Im Ergebnis dieses Screenings wurde die besondere Eignung von (Poly-)Elektrolyten als Antistatikadditive bestätigt, wobei hinsichtlich der Wirksamkeit deutlich zwischen starken und schwachen Elektrolyten unterschieden



werden muss. Insbesondere die Additive **A4**, **A6**, **A7**, **A9**, **B1** und **B2** senken den spezifischen Oberflächenwiderstand des Substrates deutlich ab.



**Abb. 46:** Spezifische Oberflächenwiderstände der reinen Additive **A1** – **A9**, **B1** und **B2** nach der Oberflächenapplikation auf ein Substrat mit  $> 10^{12} \Omega/\square$  (Messwerte aus [24])

### 8.3 LEITFÄHIGKEITSMODIFIZIERUNG VON KOMPONENTEN DER SMC-REZEPTUR

Eine weitere Möglichkeit die Bulkphase des SMC-Materials antistatisch auszurüsten, ist eine Funktionalisierung der Komponenten der SMC-Rezeptur. Wie schon in Kapitel 2.3 dargestellt besteht SMC-Material aus einem ungesättigten Polyester, welcher meist gelöst in Styrol vorliegt, einem Anti-Schrumpf-Additiv (Thermoplast), ebenfalls in Styrol gelöst, organischen Peroxiden, Inhibitoren, Pigmenten, Füllstoffen, Trennmittel, Glasfaser und einem Eindickmittel. Die genaue Zusammensetzung, soweit bekannt, der in der Dissertation verwendeten SMC-Rezeptur ist in Tabelle 4 aufgelistet. Ein so gefertigtes SMC-Bauteil besitzt Class A Qualität und wird vor allem im Automobilbau eingesetzt.

**Tabelle 4:** Zusammensetzung der verwendeten SMC-Rezeptur

Komponente	Rohstoff	Menge [Gew.%]
UP-Harz (ungesättigter Polyester in Styrol)	(20 – 35 Gew.% Styrol)	12.9
Thermoplast in Styrol	(50 – 75 Gew.% Styrol)	10.3
Thermoplast in Styrol	Polystyrol-Lösung	2.6
Peroxide (Gemisch)	TBPEH, TBPEHC	0.3
Zinkstearat		0.8
Additive		0.3
Magnesiumoxid		0.9
Calciumcarbonat		49.0
Glasfaser, geschlichtet		22.5

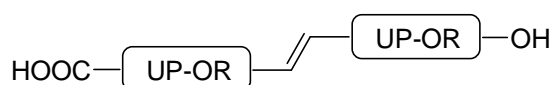
Durch polymeranaloge Reaktionen ist es möglich ionische Gruppen an Endgruppen einiger Rezepturbestandteile anzubinden, die eine elektrische Leitfähigkeit bewirken können. Die Modifizierung mit leitfähigen Gruppen kann dabei vorzugsweise am ungesättigten Polyester, der Vinylkomponente (Härter), dem Thermoplasten in schwindungsarm eingestellten Rezepturen oder ggf. den Glasfasern erfolgen.

### 8.3.1 MODIFIZIERUNG DES UNGESÄTTIGTEN POLYESTERS DER SMC-REZEPTUR

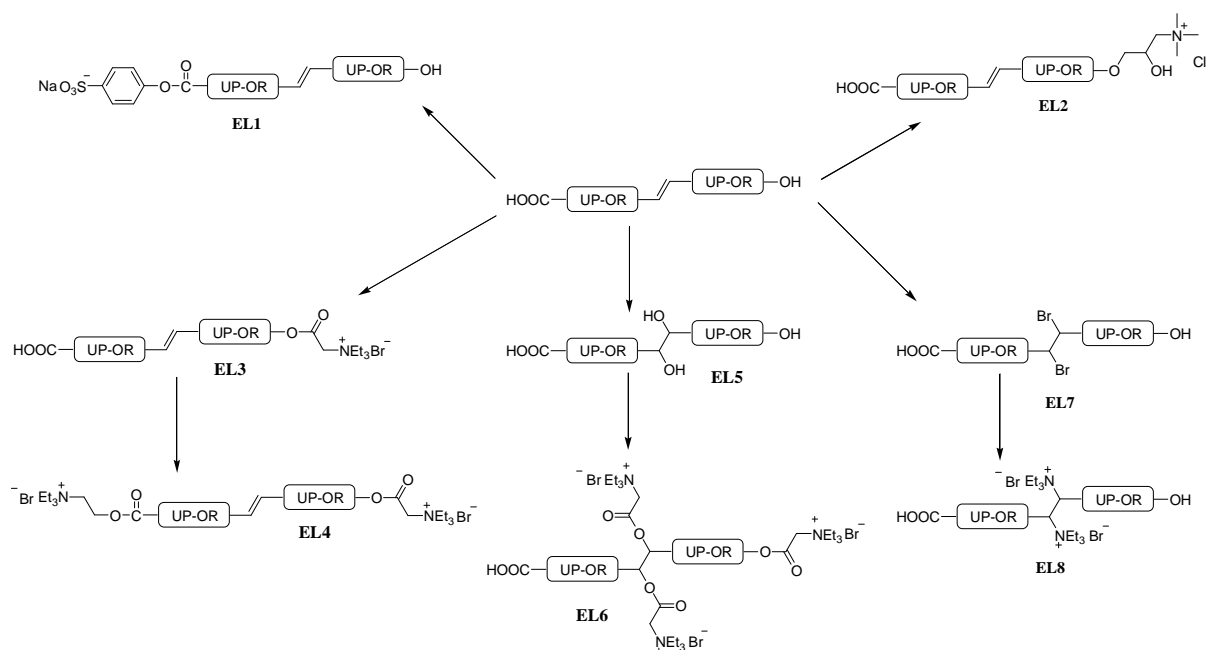
Das kommerzielle UP-Harz der SMC-Rezeptur ist ein farbloses Harz, das gelöst in dem Reaktivverdünner Styrol vorliegt (20 – 35 Gew.% Styrol). Es besitzt sowohl Hydroxyl- als auch Carboxylendgruppen (Säurezahl 25 mg/g und Hydroxylzahl 49 mg/g). Ebenfalls sind innerhalb der Kette durch die Anwendung von ungesättigten Polycarbonsäuren Doppelbindungen vorhanden. Die Iodzahl beträgt 0.77 g/100g. In der verwendeten SMC-Rezeptur ist das UP-Harz mit 12.9 Gew.% enthalten. Da die monomere Zusammensetzung des UP-Harzes unbekannt ist, wurden Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur realisiert. Die durch Verseifung erhaltenen Produkte des industriellen UP-Harzes konnten durch eine massenspektroskopische Untersuchung nicht komplett identifiziert

werden. Die Vermutung, dass das UP-Harz aus den Monomeren Maleinsäureanhydrid und Ethylenglycol besteht, stützt sich lediglich auf Auskünfte der Firma POLYTEC COMPOSITES GERMANY GMBH.

Am ungesättigten Polyester hat man durch die vorhandenen Endgruppen (Hydroxyl- und Carboxylgruppen) die Möglichkeit für eine direkte Modifizierung des Harzes. Vor der Durchführung der verschiedenen polymeranalogen Reaktionen musste aus dem UP-Harz der SMC-Rezeptur entsprechend Kapitel 11.3 der enthaltene Reaktivverdünner Styrol entfernt werden. So wurde der reine ungesättigte Polyester gewonnen (Abb. 47).



**Abb. 47:** Struktur des ungesättigten Polyesters der verwendeten SMC-Rezeptur für polymeranaloge Reaktionen

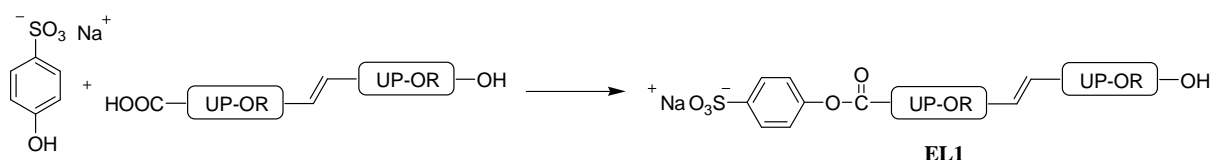


**Abb. 48:** Überblick der angestrebten polymeranalogen Reaktionen

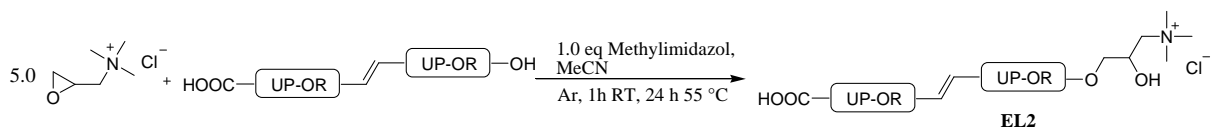
In Abbildung 48 sind die angestrebten polymeranalogen Reaktionen in einer Übersicht zusammengestellt. Zum einen erfolgt die Umsetzung der Carboxyl- und Hydroxyendgruppen des ungesättigten Polyesters durch Veresterungen und zum anderen werden die im Polyester vorhandenen Doppelbindungen durch Additionsreaktionen funktionalisiert und in einem 2. Schritt dann ebenfalls zu ionischen Einheiten umgesetzt. Dabei ist zu beachten, dass das Verhältnis von Säure- und Hydroxylzahl des UP-Harzes für eine optimale Eindickreaktion

(Bildung von Mg-Carboxylatclustern) für jede SMC-Rezeptur speziell eingestellt ist. Durch die Modifizierung der Endgruppen des ungesättigten Polyesters der verwendeten SMC-Rezeptur kann es somit zu einer Beeinträchtigung der Eindickreaktion kommen. Die SMC-Rezeptur müsste in diesem Fall auf das verwendete Additiv neu abgestimmt werden.

In den Abbildungen 49 und 50 sind zwei verschiedene Wege dargestellt, um zu einem Polyelektrolyten zu gelangen. Während **EL1** durch Veresterung der endständigen Carboxylgruppen mit einem Phenolsulfonsäure Natriumsalz erhalten werden konnte, wurde der Polyelektrolyt **EL2** mittels Addition eines ionisch funktionalisierten Epoxides an die vorhandenen Hydroxylgruppen des ungesättigten Polyesters realisiert.



**Abb. 49:** Synthese eines anionischen Polyelektrolyten (**EL1**) durch Endgruppenfunktionalisierung am ungesättigten Polyester der SMC-Rezeptur



**Abb. 50:** Synthese eines kationischen Polyelektrolyten (**EL2**) durch Endgruppenfunktionalisierung am ungesättigten Polyester der SMC-Rezeptur

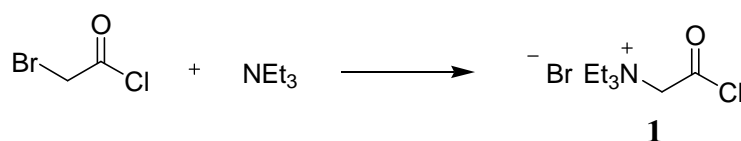
Die erhaltenen Polyelektrolyte **EL1** und **EL2** wurden auf eine nichtableitfähige Oberfläche mit einem spezifischen Oberflächenwiderstand von  $>10^{12} \Omega/\square$  appliziert. Nach Konditionierung unter Normalklima war für **EL1** nur eine geringe Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes zu verzeichnen (Tab. 5). Die erhaltenen antistatischen Eigenschaften des reinen Polyelektrolyten sind nicht ausreichend, um als Additiv in einem UP-Harz eine (Pulver-)Lackierung zu realisieren. **EL2** dagegen besitzt unter Normalklimabedingungen einen spezifischen Oberflächenwiderstand von  $10^7 \Omega/\square$ . Eine ausreichende Absenkung gegenüber dem Ausgangspolyester konnte somit erhalten werden. In diesem Fall erfolgte die Funktionalisierung mit einer aliphatischen, kurzkettigen Verbindung, die als leitfähige Gruppe eine quaternäre Ammoniumgruppe trägt.

**Tabelle 5:** Antistatische Wirkung der endgruppenfunktionalisierten ungesättigten Polyester im Vergleich zum Ausgangspolyester, spezifische Oberflächenwiderstände der Reinsubstanzen

Verbindung	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Trockenklima*)	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Normalklima*)
unmodifizierter Polyester	$1 \cdot 10^{12}$	$6 \cdot 10^{11}$
<b>EL1</b>	n.b.	$1 \cdot 10^{11}$
<b>EL2</b>	$1 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^7$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

Am ungesättigten Polyester der SMC-Rezeptur (ohne Styrol) wurden weitere Modifizierungsreaktionen durchgeführt. Im Vergleich zu den vorhergehenden Synthesen war es das Ziel, die Anzahl der eingeführten ionischen Gruppen zu erhöhen, da die Wirksamkeit von Leitfähigkeitsadditiven entsprechend der Perkolations-theorie wesentlich vom Abstand der leitfähigen Gruppen untereinander abhängt. Auf Grund der höheren Leitfähigkeit des Polyelektrolyten **EL2** wurden für die Funktionalisierung strukturell einfache quaternäre Ammoniumverbindungen gewählt. Es erfolgte zunächst die Quaternisierung nach der allgemeinen Vorschrift von [90] durch Umsetzung eines tertiären Amins mit den jeweiligen Bromverbindungen (eines Säurechlorides (Abbildung 51) und eines Alkohols (Abbildung 52)).



**Abb. 51:** Quaternisierung eines tertiären Amins mit einem Säurechlorid zu **1**

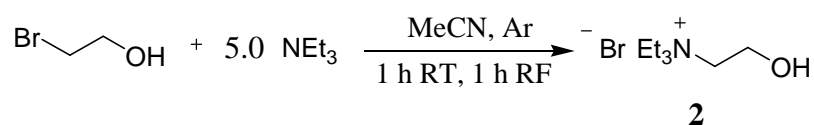
Zur Erzielung einer zufriedenstellenden Ausbeute an **1** wurden das Lösungsmittel, die Temperatur und das Ansatzverhältnis variiert (Tabelle 6). Durch eine Erhöhung der Stoffmenge an Triethylamin (Eintrag 1 und 2) konnte die Ausbeute von 66% auf 88% gesteigert werden. Der Wechsel des Lösungsmittels von Acetonitril zu Nitromethan (Eintrag 2 und 5) führte zu einer weiteren Erhöhung des Umsatzes auf 93%. Da es sich bei dieser Umsetzung um eine exotherme Reaktion handelt, wurde während der Zudosierung des Bromacetylchlorides mit Eiswasser gekühlt, um die entstehende Reaktionswärme abzuführen.

Während der Dosierung des Bromacetylchlorides unter Kühlung mit Eiswasser konnte bei der Verwendung von Acetonitril (Eintrag 3) die Ausbeute erhöht werden, während diese bei der Durchführung in Nitromethan (Eintrag 6) sank. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Durchführung in Nitromethan entsprechend Eintrag 5, das heißt ohne Kühlung, die beste Ausbeute liefert. Da diese aber keine signifikant höhere Ausbeute liefert als in Acetonitril entsprechend Eintrag 3, wurde auf Grund des höheren Gefährdungspotentials die Synthese nachfolgend immer entsprechend Eintrag 3 realisiert.

**Tabelle 6:** Variation der Versuchsbedingungen zur Darstellung von **1**

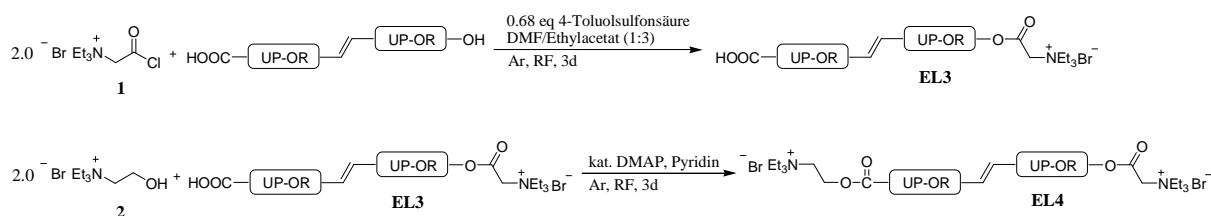
Eintrag	Ansatzgröße	Bedingungen	Ausbeute
1	31.8 mmol	1 h RT, 1 h RF, MeCN, 5 eq Triethylamin	66%
2	31.8 mmol	1 h RT, 1 h RF, MeCN, 20 eq Triethylamin	88%
3	31.8 mmol	bei Zudosierung Kühlung mit Eiswasser, 1 h RT, 1 h RF, MeCN, 20 eq Triethylamin	91%
4	31.8 mmol	1 h RT, 1 h RF, Nitromethan, 5 eq Triethylamin	91%
5	31.8 mmol	1 h RT, 1 h RF, Nitromethan, 20 eq Triethylamin	93%
6	31.8 mmol	bei Zudosierung Kühlung mit Eiswasser, 1 h RT, 1 h RF, Nitromethan, 5 eq Triethylamin	81%

Die Darstellung der quaternären Ammoniumverbindung mit einer Alkoholfunktionalität **2** (Abb. 52) wurde analog Eintrag 1 Tabelle 6 realisiert. Das Produkt **2** konnte dabei in einer Ausbeute von 68% erhalten werden. Die Durchführung der Synthese analog zu Eintrag 3 in Tabelle 6 wurde nicht favorisiert, da der Umsatz der Reaktion in diesem Fall nur bei 51% lag.



**Abb. 52:** Quaternisierung eines tertiären Amins mit einem Alkohol zu **2**

Mit Hilfe der leitfähigen quaternären Ammoniumsalze **1** und **2** wurden über eine zweistufige Synthese sowohl die Carboxyl- als auch an die Hydroxyendgruppen des ungesättigten Polyesters der Rezeptur verestert (Abb. 53).

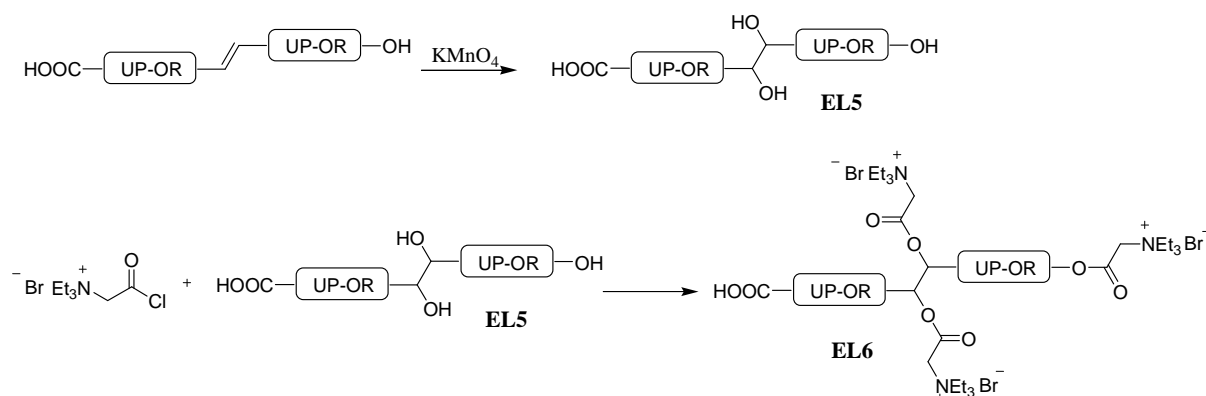


**Abb. 53:** Veresterung der Hydroxy- und Carboxylendgruppen des ungesättigten Polyesters der SMC-Rezeptur (**EL3** + **EL4**)

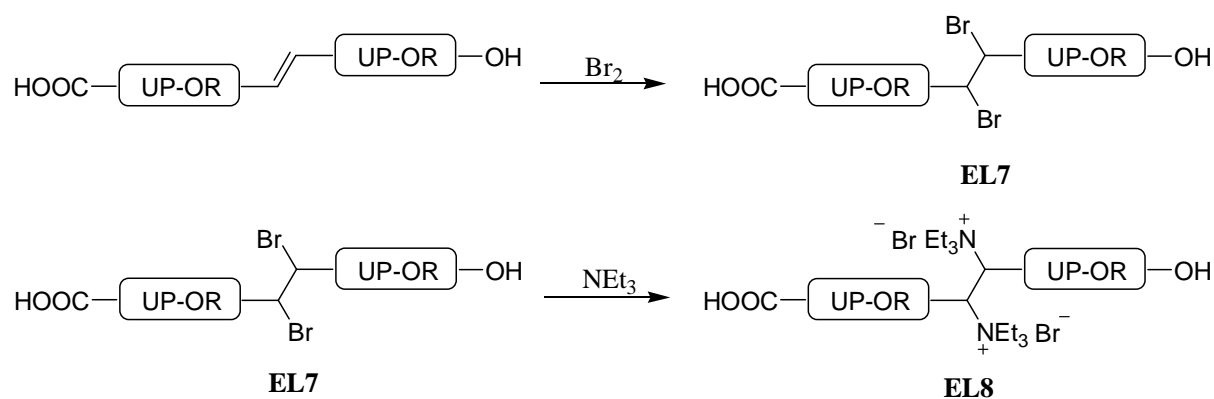
Weitere antistatische Ausrüstungen des ungesättigten Polyesters beruhen auf Reaktionen an den vorhandenen Doppelbindungen, um so die Abstände zwischen den verankerten ionischen Gruppen im Vergleich zur Endgruppenmodifizierung zu verringern und so eine größere Anzahl an ionischen Gruppen einführen zu können. Auf diese Weise ist es möglich ein dichteres Netzwerk aus leitfähigen Gruppen aufzubauen.

Realisiert wurde das durch eine teilweise Dihydroxylierung der vorhandenen Doppelbindungen<sup>[90]</sup> mit Kaliumpermanganat mit anschließender Veresterung der entstandenen Hydroxygruppen und der Hydroxy-Endgruppen (Abb. 54). Der Nachweis der Reaktion konnte durch die Bestimmung der OH-Zahl und Iodzahl erfolgen. Die Dihydroxylierung zu **EL5** führte zu einem Anstieg der OH-Zahl von 49 mg/g auf 98 mg/g. Dagegen sank die Iodzahl von 0.77 g/100g auf 0.37 g/100g. Bei der folgenden Veresterung zu **EL6** war eine Verringerung der OH-Zahl auf 42 mg/g zu verzeichnen.

Weiterhin wurde ein Teil der Doppelbindungen bromiert und in einem zweiten Reaktionsschritt mit Triethylamin zu einem quaternären Ammoniumsalz umgesetzt<sup>[91]</sup> (Abb. 55). Der Nachweis der Reaktion zu **EL7** war über die Bestimmung der Iodzahl möglich, welche von 0.77 g/100g auf 0.26 g/100g sank. Ein Nachweis der Reaktion zu **EL8** war analytisch nicht möglich, da auf Grund der geringen Endgruppengröße im Vergleich zum Gesamtmolekül keine Veränderung im IR-Spektrum und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sichtbar war. Für eine maßanalytische Verfolgung der Reaktion ist keine geeignete Methode bekannt.



**Abb. 54:** Zweistufige Modifizierung der Doppelbindungen des ungesättigten Polyesters der SMC-Rezeptur (**EL6**)



**Abb. 55:** Bromierung der Doppelbindungen des ungesättigten Polyesters der SMC-Rezeptur und anschließende Quaternisierung (**EL8**)

In der nachfolgenden Tabelle 7 sind die erhaltenen spezifischen Oberflächenwiderstände der modifizierten ungesättigten Polyester zusammengestellt. In allen Syntheseprodukten sind noch reaktive Doppelbindungen vorhanden, die sich bei der SMC-Herstellung reaktiv mit der Harzkomponente verknüpfen lassen. Dadurch könnte eine gleichmäßige und permanente Verteilung im fertigen SMC-Bauteil gewährleistet werden. Mit Hilfe der Modifizierungen am ungesättigten Polyester der verwendeten SMC-Rezeptur konnten in jedem Fall die spezifischen Oberflächenwiderstände gesenkt werden. Besonders hebt sich die Veresterung beider Endgruppenfunktionalitäten **EL4** aus den Ergebnissen hervor, da hier im Normalklima ein Wert von  $4 \cdot 10^5 \, \Omega/\square$  erreicht werden konnte. Dieses Syntheseprodukt wäre, vom Standpunkt der erforderlichen Erniedrigung des spezifischen Oberflächenwiderstandes aus gesehen, auf jeden Fall als Additiv für SMC-Rezepturen geeignet.



**Tabelle 7:** Ergebnisse zur Applikation der modifizierten ungesättigten Polyester im Vergleich zum Ausgangsharz, spezifische Oberflächenwiderstände der Reinsubstanzen

<b>Verbindung</b>	<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand [<math>\Omega/\square</math>] (Trockenklima*)</b>	<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand [<math>\Omega/\square</math>] (Normalklima*)</b>
unmodifizierter Polyester	$1 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^9$
<b>EL3</b>	$3 \cdot 10^9$	$9 \cdot 10^8$
<b>EL4</b>	$2 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^5$
<b>EL6</b>	$2 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^8$
<b>EL8</b>	$3 \cdot 10^9$	$9 \cdot 10^8$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

### 8.3.2 UNTERSUCHUNGEN ZUR MODIFIZIERUNG DES THERMOPLASTBE-STANDTEILS DER SMC-REZEPTUR

Eine weitere Möglichkeit SMC-Material antistatisch auszurüsten, ist die Modifizierung des in der SMC-Rezeptur verwendeten Thermoplasten. Die Monomerbausteine und die Molmasse des farblosen Thermoplasten sind unbekannt. Ebenso wie der ungesättigte Polyester liegt er in Styrol gelöst vor (50 – 75 Gew.% Styrol). Um den Thermoplasten auf die Eignung in Bezug auf die Endgruppenmodifizierung einschätzen zu können, wurden die Säure- und die Hydroxylzahl mittels potentiometrischer Titration bestimmt. Die erhaltenen Kennzahlen (Säurezahl 10 mg/g und Hydroxylzahl 6 mg/g) sind in Tabelle 8 im Vergleich zum verwendeten ungesättigten Polyester der SMC-Rezeptur dargestellt. Aufgrund der um ein Vielfaches niedrigeren Kennzahlen im Vergleich zum ungesättigten Polyester der verwendeten SMC-Rezeptur ist eine Modifizierung der Endgruppen des Thermoplasten nicht sinnvoll, da die erwartete Anzahl der ionischen Gruppen, die eingeführt werden kann, geringer ist. Es würde die Möglichkeit bestehen, sowohl den Thermoplasten als auch den ungesättigten Polyester zu modifizieren, doch auf Grund des hohen Synthesaufwandes wird davon abgesehen. Ebenso würde der Synthesaufwand aufgrund der niedrigen Endgruppenzahl nicht im Verhältnis zur möglichen Absenkung des Oberflächenwiderstandes stehen.

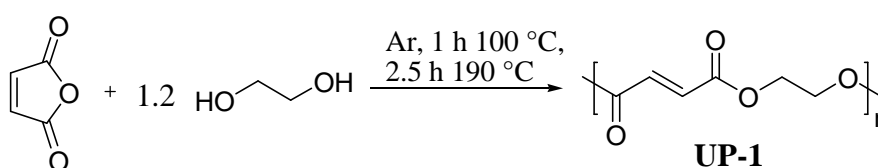
**Tabelle 8:** Kennzahlen der Komponenten der SMC-Rezeptur

Komponente der SMC-Rezeptur	SZ [mg/g]	OH-Zahl [mg/g]
ungesättigter Polyester	25	49
Thermoplast	10	6

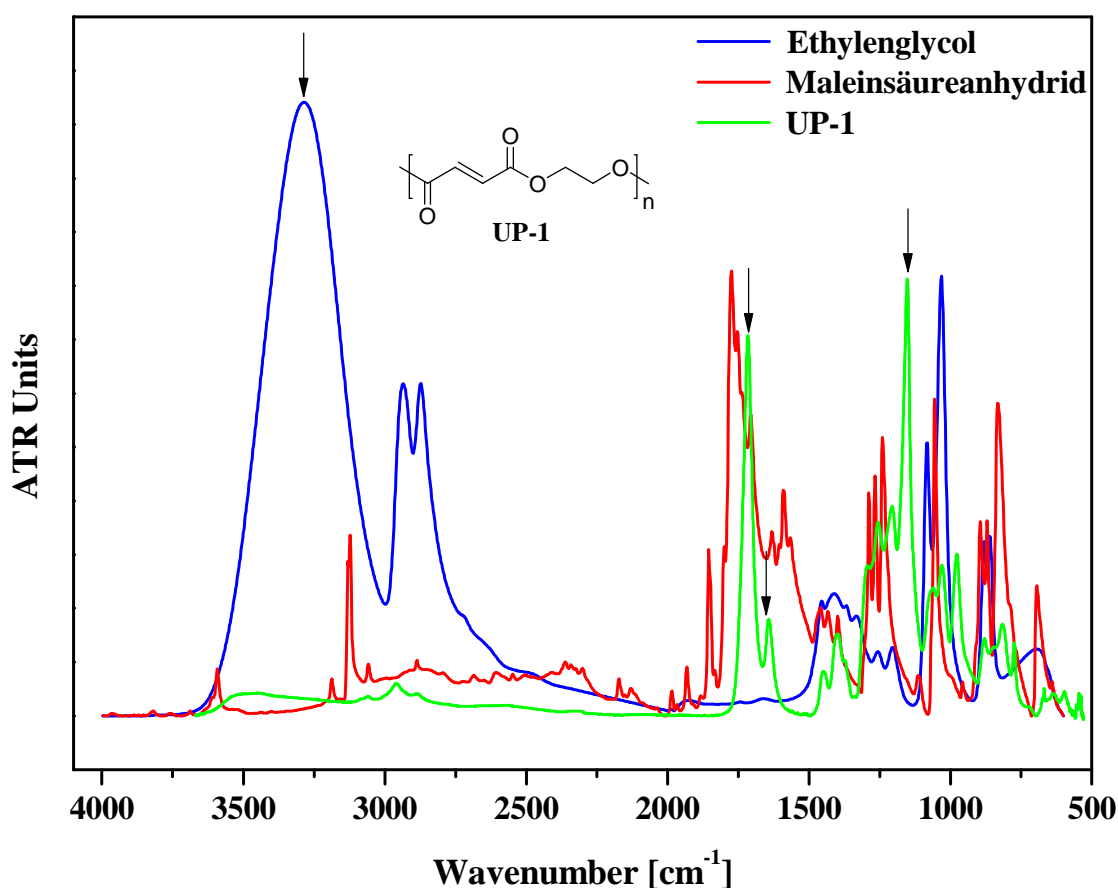
## 8.4 POLYMERANALOGE REAKTIONEN AM UNGESÄTTIGTEN POLYESTER UP-1 MIT HÖHERER ENDGRUPPENFUNKTIONALITÄT ALS DER UNGESÄTTIGTE POLYESTER DER SMC-REZEPTUR

### 8.4.1 POLYKONDENSATION EINES HÖHERFUNKTIONALISIERTEN UNGESÄTTIGTEN POLYESTERS (UP-1)

Mit dem Ziel die Anzahl der vorhandenen Endgruppen im ungesättigten Polyester zu erhöhen, wurde analog zum ungesättigten Polyester der SMC-Rezeptur im Labor ein eigener durch eine Polykondensation in Schmelze nach [92] aus Maleinsäureanhydrid und Ethylenglycol synthetisiert. Die unter Argonatmosphäre durchgeführte Synthese bei 190 °C hatte eine Reaktionszeit von 2.5 h (Abb. 56).

**Abb. 56:** Polykondensation von Maleinsäureanhydrid und Ethylenglycol in Schmelze (UP-1)

Der erhaltene ungesättigte Polyester (UP-1) hat mit einer Säurezahl von 100 mg/g und einer Hydroxylzahl von 209 mg/g Kennzahlen, die etwa um das Vierfache höher sind als die des ungesättigten Polyesters der verwendeten SMC-Rezeptur.



**Abb. 57:** FT-IR-Spektrum vom ungesättigten Polyester **UP-1**

Das FT-IR-Spektrum von **UP-1** ist zusammen mit den Spektren der Ausgangsstoffe in Abbildung 57 zu sehen. Mit Hilfe von IR-Spektren kann man die charakteristischen Strukturmerkmale des Harzes nachweisen und Aussagen zum Umsatz der Edukte machen. Während im Spektrum des Ethylenglycols die OH-Valenzschwingung als breite Bande bei etwa 3200 – 3600 cm⁻¹ sichtbar ist, ist diese im Spektrum des **UP-1** auf Grund der Umsetzung des Diols sehr gering ausgeprägt. Die im ungesättigten Polyester enthaltenen (C=C)-Bindungen sind bei einer Wellenzahl von ~ 1650 cm⁻¹ zu finden. Ebenfalls sind die (C-O)-Bindungen bei ~ 1250 cm⁻¹ und bei höherer Wellenzahl die (C=O)-Bindungen bei ~ 1700 cm⁻¹ vorhanden.

Die Bestimmung der Molmasse des ungesättigten Polyesters **UP-1** und ebenfalls der in Kapitel 8.5 dargestellten Polymere war nur mittels Viskositätsmessungen entsprechend Kapitel 11.2 möglich, da die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) aufgrund von Unlöslichkeit in den entsprechenden Lösungsmitteln nicht genutzt werden konnte. Aus der Literatur konnte allerdings keine vergleichbare  $[\eta]$ -M-Beziehung zur Berechnung der gewichtsmittleren Molmasse genutzt werden, da zum einen keine strukturell vergleichbaren

Polymere und zum anderen keine geeigneten Bedingungen für die dargestellten Polymere (Löslichkeit) zu finden waren. Lediglich mittels Poly(acrylonitrile-co-vinylidene chloride) als Polymer mit aliphatischem Grundgerüst gemessen in Dimethylformamid bei 25 °C konnte die Molmasse abgeschätzt werden.<sup>[93]</sup> Die erhaltenen Molmassen eignen sich aus diesem Grund nur für Relativaussagen als Vergleich untereinander. In Ermangelung einer geeigneten  $[\eta]$ -M-Beziehung war es notwendig die Eignung dieser Methode zu überprüfen, indem man die Molmasse des Polyesters **UP-1** ebenfalls aus den maßanalytisch bestimmten Endgruppen berechnet.

*Berechnung der Molmasse UP-1 aus den maßanalytisch bestimmten Endgruppen:*

- Säurezahl: 100 mg/g; Hydroxylzahl: 209 mg/g → Summe Endgruppen: 309 mg/g
- unter Berücksichtigung, dass die Bestimmung beider Endgruppen unter Verwendung von KOH erfolgte und jeweils 2 Endgruppen pro Polymerkette reagieren → 154.5 mg/g
- da Säurezahl und Hydroxylzahl definiert sind als mg an KOH pro 1 g Polymer:  

$$n(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})} = \frac{0.1545\text{g}}{56.106\text{g/mol}} = 2.75\text{mmol}$$
- Molekulargewicht der Wiederholungseinheit von **UP-1**: 142.11 g/mol
- $$n(\text{Polymer}) = \frac{m(\text{Polymer})}{M(\text{WiederholungseinheitPolymer})} = \frac{1.00\text{g}}{142.11\text{g/mol}} = 7.04\text{mmol}$$
- somit gibt es pro 7.04 mmol Polymer 2.75 mmol Endgruppen, daraus ergibt sich ein Polymerisationsgrad von 2.6
- die sich daraus ergebende Molmasse von **UP-1** beträgt: **360 g/mol**

*Berechnung der Molmasse UP-1 aus der  $[\eta]$ -M-Beziehung:*

- inhärente Viskosität **UP-1** in Dimethylformamid + 10 Gew.% H<sub>2</sub>O bei 25 °C beträgt 0.0335 dL/g
- Poly(acrylonitrile-co-vinylidene chloride) in Dimethylformamid bei 25 °C mit  $K = 1.02 \cdot 10^{-4} \text{ L/g}$  und  $a = 0.591$  ([93])
- auf Grund der Beziehung:  $[\eta] = K \cdot M_w^a \rightarrow M_w = \mathbf{370 \text{ g/mol}}$

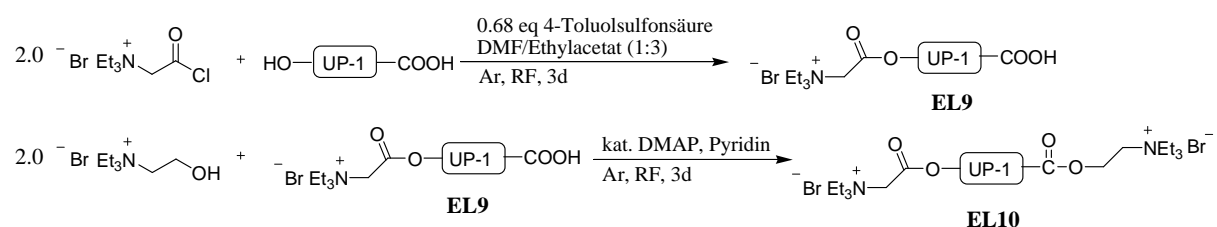
Die beiden auf unterschiedlichen Wegen berechneten Molmassen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung, deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Viskosimetrie zur

Abschätzung der Molmassen der synthetisierten ungesättigten Polyester verwendet werden kann. Bei der Berechnung der Molmassen der synthetisierten Polyester musste allerdings festgestellt werden, dass diese aufgrund der niedrigen Molmassen vermutlich auch sehr fehlerbehaftet sind, denn es werden zum Teil Molmassen erhalten, die bei Betrachtung der Molmassen der monomeren Bausteine zu niedrig sind. Eine Übertragbarkeit auf die strukturell sehr unterschiedlichen Verbindungen ist mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht gegeben.

Ebenfalls wurde unter Benutzung dieser  $[\eta]$ -M-Beziehung die Molmasse des kommerziellen, styrolfreien, ungesättigten Polyesters der verwendeten SMC-Rezeptur bestimmt. Als inhärente Viskosität wurde 0.0590 dL/g ermittelt und daraus eine Molmasse von 960 g/mol. Im Datenblatt des Polyesters ist keine Angabe zur Molmasse aufgeführt, aber wie schon in Kapitel 2.1 dargestellt, besitzen UP-Harze eine Molmasse im Bereich von 1000 bis 3000 g/mol. Somit liegt der durch Viskosimetrie ermittelte Wert der Molmasse für den Polyester im zu erwartenden Molmassenbereich.

#### 8.4.2 REAKTIONEN AM HÖHERFUNKTIONALISIERTEN UNGESÄTTIGTEN POLYESTER UP-1

Analog zur Modifizierung des ungesättigten Polyesters der SMC-Rezeptur (**EL3** und **EL4**) wurden auch am ungesättigten Polyester **UP-1** an den beiden Endgruppen potenziell leitfähige Gruppen durch Veresterungsreaktionen verankert (Abb. 58). Die erhaltenen spezifischen Oberflächenwiderstände sind in Tabelle 9 zusammengestellt.



**Abb. 58:** Veresterung der Hydroxy- und Carboxylendgruppen (**EL9** + **EL10**)

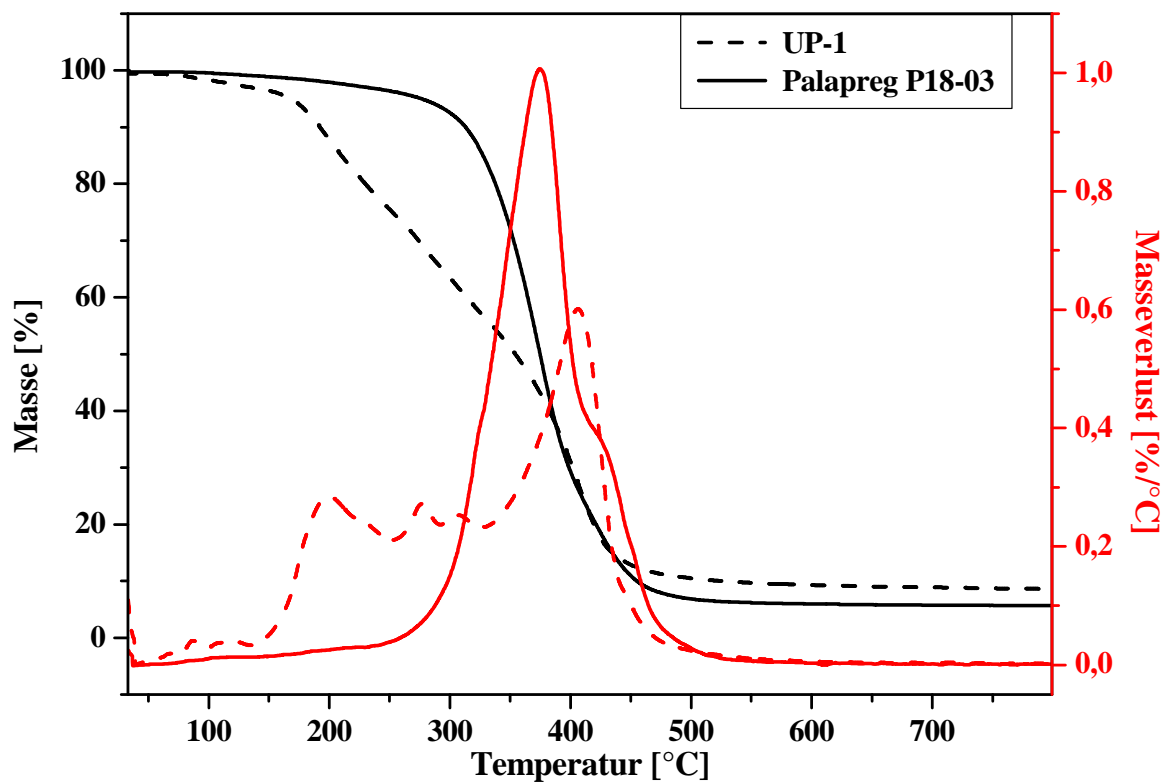
Mit Hilfe der realisierten Modifizierungen am ungesättigten Polyester **UP-1** konnten die Oberflächenwiderstände gesenkt werden. Im Vergleich zu den erzielten Absenkungen am

ungesättigten Polyester der verwendeten SMC-Rezeptur (**EL4**) konnte der spezifische Oberflächenwiderstand bei dem Additiv **EL10** jedoch nicht weiter erniedrigt werden, sondern fällt im Normalklima sogar deutlich höher aus. Durch die Möglichkeit eine größere Anzahl an ionischen Gruppen anzubinden, wäre eine weitere Verringerung des spezifischen Oberflächenwiderstandes zu erwarten gewesen. Ein Grund dafür kann die geringere Molmasse (Schlussfolgerung aufgrund der deutlich höheren Säurezahl von 100 mg/g) des Polykondensationsproduktes **UP-1** sein. Dieser Molmassenunterschied zum ungesättigten Polyester der SMC-Rezeptur wirkt sich auf die thermische Beständigkeit aus. Abbildung 59 zeigt die thermogravimetrischen Diagramme der beiden ungesättigten Polyester **UP-1** und des UP-Harzes der verwendeten SMC-Rezeptur im Vergleich. Der thermische Abbau erfolgt bei **UP-1** bereits ab 150 °C, während die Zersetzung des kommerziellen ungesättigten Polyesters erst ab einer Temperatur von etwa 300 °C deutlich zu verzeichnen ist. Die beiden ungesättigten Polyester weisen dadurch unter den gleichen Synthesebedingungen bei der Anbindung der ionischen Gruppen starke Unterschiede auf. Gründe für diese abweichende thermische Stabilität können wie schon genannt die unterschiedlichen Molmassen sein, aber ebenso wäre dies auch durch die Verwendung verschiedener monomerer Einheiten bei der Herstellung denkbar. Die vermutete Zusammensetzung des UP-Harzes der verwendeten SMC-Rezeptur basiert lediglich auf Auskünften der Firma POLYTEC COMPOSITES GERMANY GMBH.

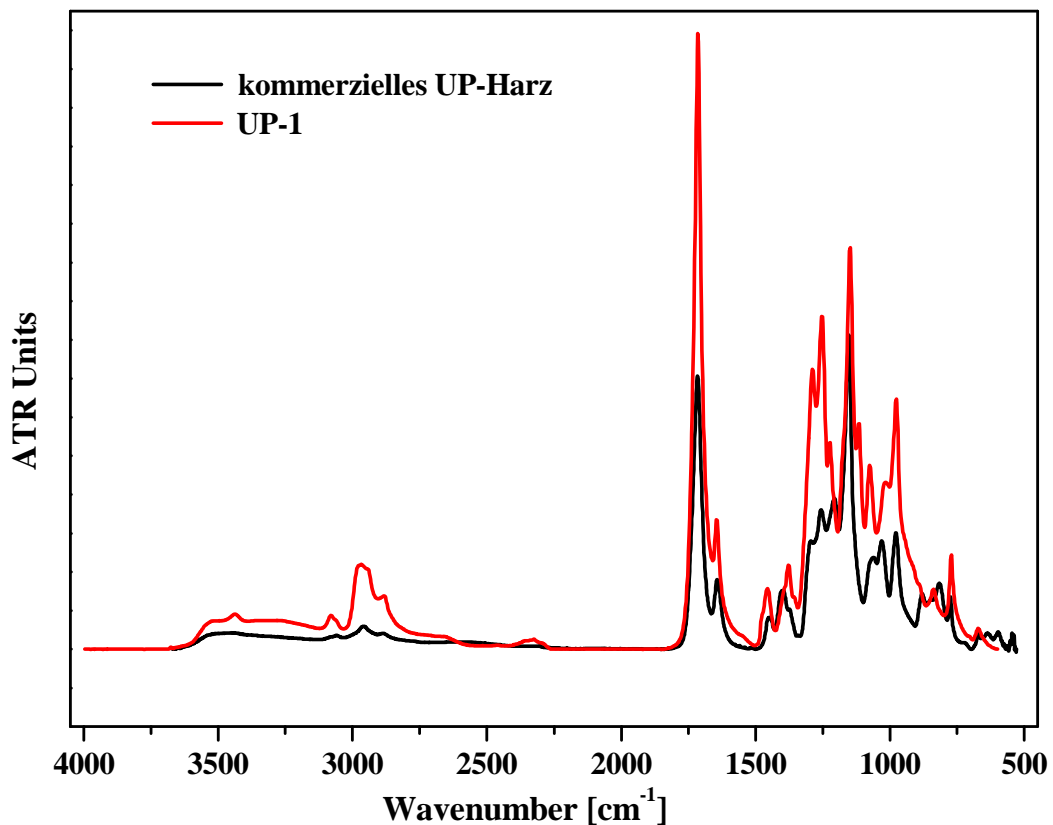
**Tabelle 9:** Ergebnisse der Applikation der durch polymeranaloge Reaktionen an **UP-1** erhaltenen Syntheseprodukte

Verbindung	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Trockenklima*)	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Normalklima*)
<b>UP-1</b>	$1 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^8$
<b>EL4</b>	$2 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^5$
<b>EL9</b>	$1 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^8$
<b>EL10</b>	$8 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$

(\*) Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)



**Abb. 59:** Vergleich der thermogravimetrischen Analyse von **UP-1** und dem ungesättigten Polyester der SMC-Rezeptur



**Abb. 60:** Vergleich der FT-IR-Spektren von **UP-1** und dem kommerziellen ungesättigten Polyester der verwendeten SMC-Rezeptur

In Abbildung 60 sind die infrarotspektroskopischen Aufnahmen der beiden ungesättigten Polyester im Vergleich dargestellt. In beiden Spektren sind die gleichen Banden im gemessenen Spektralbereich vorhanden, allerdings unterscheiden sie sich in der Intensität. Das Auftreten von Absorptionsbanden bei gleicher Wellenzahl ist aber kein Beweis für eine Zusammensetzung der beiden ungesättigten Polyester aus den gleichen monomeren Einheiten, denn sie lassen lediglich Rückschlüsse auf vorhandene funktionelle Gruppen zu.

## **8.5 POLYMERAUFBAUREAKTIONEN UNTER VERWENDUNG ANTISTATISCH WIRKSAMER MONOMERE**

Es sind direkt durch Polymeraufbaureaktionen leitfähige ungesättigte Polyester unabhängig von der verwendeten SMC-Rezeptur hergestellt worden. Dies erfolgte durch die Verwendung von Monomeren mit ionischen Funktionalitäten. Dabei wurden vor allem ungesättigte Polyester mit reaktiven Doppelbindungen synthetisiert, die bei der SMC-Herstellung als Additive reaktiv in das Polymernetzwerk integrierbar sind und nicht nur physikalisch eingemischt werden können.

Zum einen wurde die Säurekomponente (Maleinsäureanhydrid) durch andere Dicarbonsäuren bzw. Ester und zum anderen die Diolkomponente (Ethylenglycol) durch andere Dialkohole ersetzt. Ebenso kam ein Monomer zum Einsatz welches sowohl eine Säure- als auch eine Hydroxyfunktionalität trägt.

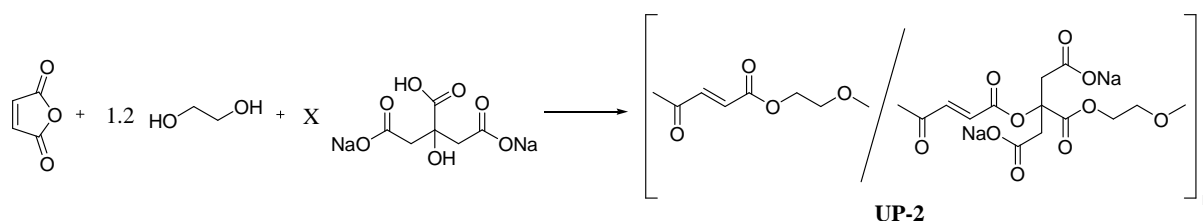
Auf Grund der besseren Mischbarkeit mit dem UP-Harz der SMC-Rezeptur wurden während dieser Polymeraufbaureaktionen niedrige Umsatzgrade angestrebt. Deshalb wurden die ungesättigten Polyester lediglich als Oligomere erhalten. Nachfolgend werden sie trotzdem als ungesättigte Polyester bezeichnet.

Von allen folgend beschriebenen ungesättigten Polyestern wurden  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren entsprechend Kapitel 11.2 zur Reaktionsbestätigung und Charakterisierung aufgenommen. Die exakten Verschiebungen der einzelnen Verbindungen sind im Experimentellen Teil in Kapitel 12.3 aufgelistet. Aufgrund der vorhandenen Signalvielfalt waren eine Quantifizierung der Komponenten im Produkt und ebenso eine Aussage hinsichtlich des Einbaus der verwendeten Monomere im Produkt (Bevorzugung) nicht möglich.

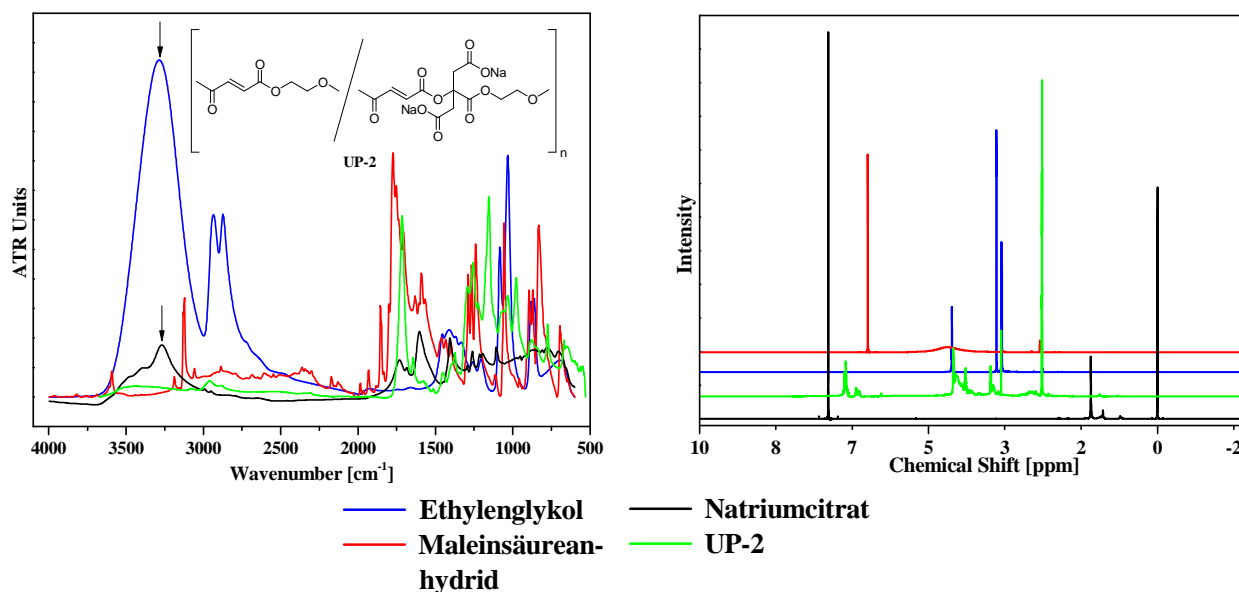


### 8.5.1 SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON POLY(ETHYLENMALEAT-NATRIUMCITRAT) (UP-2)

Der anionische Polyelektrolyt **UP-2** (Abb. 61) wurde mittels einer Schmelzekondensation im Rundkolben unter Schutzgasatmosphäre bei verschiedenen Synthesebedingungen dargestellt (Tab. 10). Die monomeren Bausteine des Polykondensates sind Ethylenglycol, Maleinsäureanhydrid und Natriumcitrat, welches strukturell sowohl eine Hydroxyl- als auch eine Carbonsäurefunktionalität als reaktionsfähige Anbindungsstelle besitzt. Die Menge des Citrats wurde variiert und in definierten Massenanteilen bezogen auf die restlichen Monomere zudosiert.



**Abb. 61:** Synthese eines Polykondensates aus Ethylenglycol, Maleinsäureanhydrid und einer variablen Menge des Salzes der Zitronensäure (**UP-2**)



**Abb. 62:** FT-IR-Spektren (links) und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (rechts) des Polyelektrolyten **UP-2-6** und der Ausgangsstoffe

Das FT-IR-Spektrum von **UP-2-6** ist zusammen mit den Spektren der Ausgangsstoffe in Abbildung 62 dargestellt. Im Spektrum des **UP-2-6** ist die Umsetzung der vorhandenen OH-Gruppen des Ethylenglycols durch die Abnahme der OH-Valenzschwingungen in dem

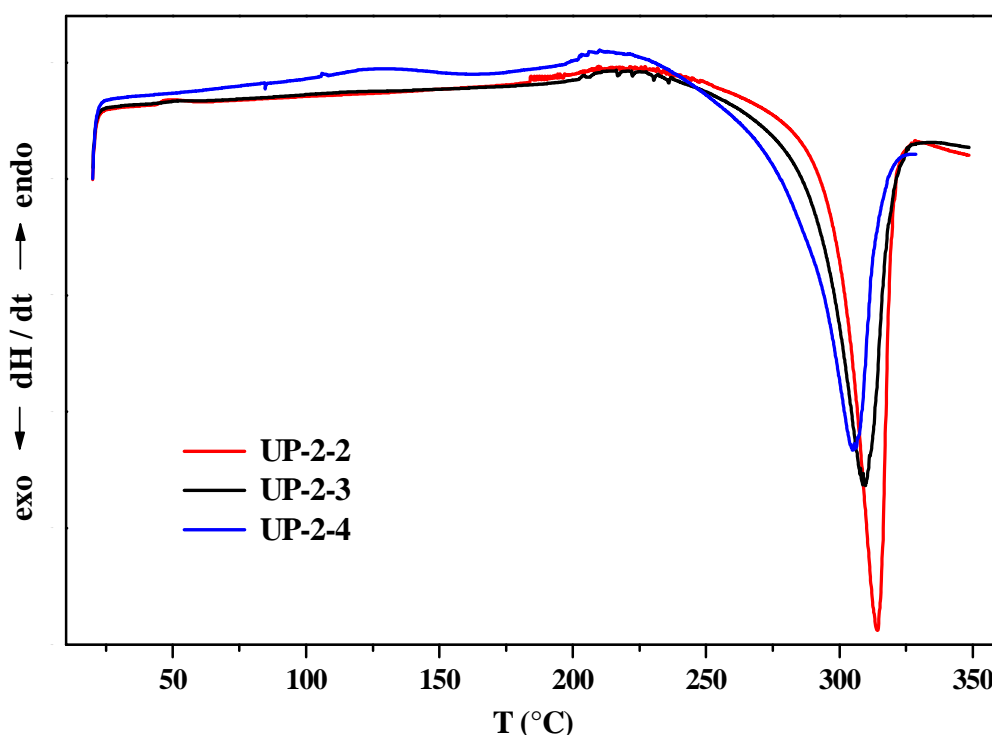
Bereich von  $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Genauso ist eine Abnahme der OH-Bande des Citrates im IR-Spektrum sichtbar, das leitfähige Monomer konnte also in den Polyester chemisch reaktiv integriert werden. Durch  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen konnte die Umsetzung bestätigt werden (Abb. 62).

Die erhaltenen Polyester besitzen hinsichtlich ihrer vorhandenen Endgruppen und ihres Aggregatzustandes verschiedene Eigenschaften. In Tabelle 10 ist mit Senkung der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit ein Ansteigen der Säure- als auch der Hydroxylzahl zu verzeichnen. Daraus resultiert eine Verringerung der Molmasse des erhaltenen ungesättigten Polyesters mit der Abnahme der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit. **UP-2-3** (2 h bei  $170^\circ\text{C}$ ) stellt dabei eine Ausnahme dar. Das unter den verwendeten Synthesebedingungen erhaltene **UP-2-3** besitzt die niedrigste Säurezahl und eine niedrigere OH-Zahl als der Polyester **UP-2-2** (2 h bei  $170^\circ\text{C}$  und 1 h bei  $180^\circ\text{C}$ ). Dieses Phänomen lässt sich auf Schwankungen während des Syntheseverlaufes zurückführen, denn die Regulierung der Erwärmung des Kolbens mittels eines Silikonölbades erfolgte durch eine Heizplatte mit gekoppeltem Temperaturfühler. Die Heizrate und auch die Zeit bis zum Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur sind somit nicht bei jeder Synthese gleich. Dadurch ergeben sich trotz gleicher Darstellungsbedingungen des ungesättigten Polyesters geringe Schwankungen der resultierenden vorhandenen Endgruppen, wie z. B. bei **UP-2-3** in Tabelle 10.

**Tabelle 10:** Variation der Versuchsbedingungen zur Darstellung von **UP-2**

Probe	Massenanteil des Citrates auf Monomer [Gew. %]	Bedingungen	SZ [mg/g]	OH-Zahl [mg/g]
<b>UP-2-1</b>	15 (0.10 eq)	2 h @ $170^\circ\text{C}$ , 2 h @ $180^\circ\text{C}$	78	201
<b>UP-2-2</b>	15 (0.10 eq)	2 h @ $170^\circ\text{C}$ , 1 h @ $180^\circ\text{C}$	80	217
<b>UP-2-3</b>	15 (0.10 eq)	2 h @ $170^\circ\text{C}$	70	210
<b>UP-2-4</b>	15 (0.10 eq)	1 h @ $170^\circ\text{C}$	118	309
<b>UP-2-5</b>	10 (0.07 eq)	1 h @ $170^\circ\text{C}$	103	280
<b>UP-2-6</b>	5 (0.03 eq)	1 h @ $170^\circ\text{C}$	125	161

Bei den Produkten **UP-2-4**, **UP-2-5** und **UP-2-6** wurde die Polykondensation unter gleichen Synthesebedingungen aber unter Verwendung unterschiedlicher Massenanteile Natriumcitrat realisiert. Mit Abnahme der Citratmenge sinkt die OH-Zahl, während bei der Säurezahl keine Tendenz zu erkennen ist. Deshalb ist davon auszugehen, dass sich bevorzugt die Hydroxylgruppe des Citrates an den Polyester bindet und dass an der Carboxylgruppe des Citrates keine weitere Umsetzung stattfindet. Daraus resultieren eine Reduktion/Begrenzung der Kettenlänge und damit folglich auch eine Reduzierung der Molmasse.



**Abb. 63:** Dynamische Differenzkalorimetrie von **UP-2** Polyestern mit 15 Gew.% Natriumcitrat bei unterschiedlichen Kondensationsbedingungen

Die Abnahme der Molmasse mit Senkung der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit konnte durch eine Abschätzung der Molmassen aus den Viskositäten bestätigt werden (Tab. 11). Die ermittelten Molmassen bei gleichen Synthesebedingungen aber differenzierenden Citratgehalten (**UP-2-4** – **UP-2-6**) lassen keine Abhängigkeit erkennen. Somit kann die Annahme, dass sich bevorzugt die Hydroxylgruppe des Citrates an den Polyester knüpft und dadurch die Kettenlänge (Molmasse) mit steigendem Citratgehalt reduziert wird, durch die erhaltenen Molmassen nicht bestätigt werden.

**Tabelle 11:** Inhärente Viskositäten bei 25 °C in Dimethylformamid + 10 Gew.% H<sub>2</sub>O und gewichtsmittlere Molmassen aus der  $[\eta]$ -M-Beziehung von **UP-2** unter variierenden Darstellungsbedingungen des ungesättigten Polyesters

Probe	Massenanteil des Citrates auf Monomer [Gew.%]	Bedingungen	Inhärente Viskosität $\eta$ [dL/g]	gewichtsmittlere Molmasse $M_w$ [g/mol]
UP-2-1	15	2 h @ 170 °C, 2 h @ 180 °C	0,0471	660
UP-2-2	15	2 h @ 170 °C, 1 h @ 180 °C	0,0413	530
UP-2-3	15	2 h @ 170 °C	0,0351	400
UP-2-4	15	1 h @ 170 °C	0,0381	460
UP-2-5	10	1 h @ 170 °C	0,0406	510
UP-2-6	5	1 h @ 170 °C	0,0347	390

**Tabelle 12:** Vergleich der exothermen Temperaturmaxima und der Peakflächen der **UP-2** Proben aus den DSC-Messungen in Abbildung 63

Probe	Massenanteil des Citrates auf Monomer [Gew.%]	Bedingungen	T bei $\text{exo}_{\max}$ [°C]	Peakfläche [J/g]
UP-2-2	15	2 h @ 170 °C, 1 h @ 180 °C	314.0	171.9
UP-2-3	15	2 h @ 170 °C	309.7	164.1
UP-2-4	15	1 h @ 170 °C	304.8	150.0

Um die Veränderung des thermischen Verhaltens bei Variation der Kondensationsbedingungen zu untersuchen, wurden von drei **UP-2** Polyestern DSC-Messungen angefertigt. In der Grafik 63 ist zu erkennen, dass bei geringeren Reaktionstemperaturen bzw. -zeiten der exotherme Vorgang der Vernetzung bei niedrigeren Temperaturen stattfindet (Tab. 12). Denn je geringer der Fortschritt der Polykondensation ist, desto kürzer sind die gebildeten Ketten. Die Vernetzungsreaktion der reinen ungesättigten Polyester startet schon bei niedrigeren Temperaturen, da die kurzen Polymerketten beweglicher sind und sich so einfacher für eine Reaktion zueinander anordnen können.

Von allen Synthesevarianten der Darstellung von **UP-2** wurde der spezifische Oberflächenwiderstand bestimmt (Tab. 13). In jedem Fall konnte ein Polyester mit einem geringeren spezifischen Oberflächenwiderstand im Bereich von  $10^8 - 10^9 \Omega/\square$  erhalten werden, im Vergleich zum ungesättigten Polyester der verwendeten SMC-Rezeptur von  $> 10^{12} \Omega/\square$ . Unter Normalklimabedingungen sind die Oberflächenwiderstände jeweils geringfügig niedriger als im Trockenklima. Mit zunehmendem Umsatzgrad der Polykondensation ist eine geringfügige Abnahme der Oberflächenwiderstände zu beobachten. Ebenfalls sinkt der spezifische Oberflächenwiderstand mit der Abnahme des Massenanteiles an Natriumcitrat.

**Tabelle 13:** Spezifische Oberflächenwiderstände von **UP-2** unter Variation der Versuchsbedingungen zur Darstellung des ungesättigten Polyesters

Probe	Massenanteil des Citrates auf Monomer [Gew.%]	Bedingungen	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Trockenklima*)	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Normalklima*)
<b>UP-2-1</b>	15	2 h @ 170 °C, 2 h @ 180 °C	$7 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^9$
<b>UP-2-2</b>	15	2 h @ 170 °C, 1 h @ 180 °C	$3 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^9$
<b>UP-2-3</b>	15	2 h @ 170 °C	$3 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^9$
<b>UP-2-4</b>	15	1 h @ 170 °C	$2 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^8$
<b>UP-2-5</b>	10	1 h @ 170 °C	$7 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^8$
<b>UP-2-6</b>	5	1 h @ 170 °C	$1 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^7$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

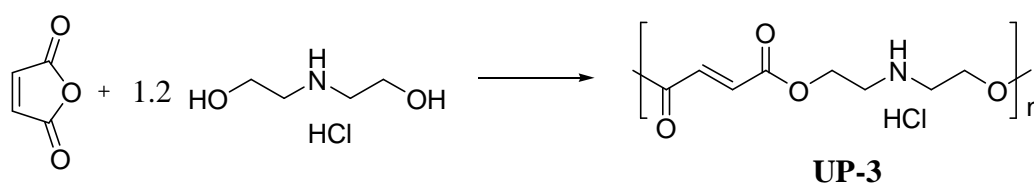
Für die nachfolgenden Perkolationsuntersuchungen wurde das Additiv **UP-2-6** ausgewählt. Zum einen konnte hierbei ein ungesättigter Polyester erhalten werden, der auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften gut handhabbar ist, d.h. es ist eine gute Dosierung möglich und die Mischbarkeit mit dem UP-Harz der SMC-Rezeptur ist gegeben (Tab. 14). Zum anderen weist es trotz des geringsten Massenanteiles an Natriumcitrat den niedrigsten spezifischen Oberflächenwiderstand auf.

**Tabelle 14:** Aussehen der ungesättigten Polyester unter Variation der Versuchsbedingungen zur Darstellung von **UP-2**

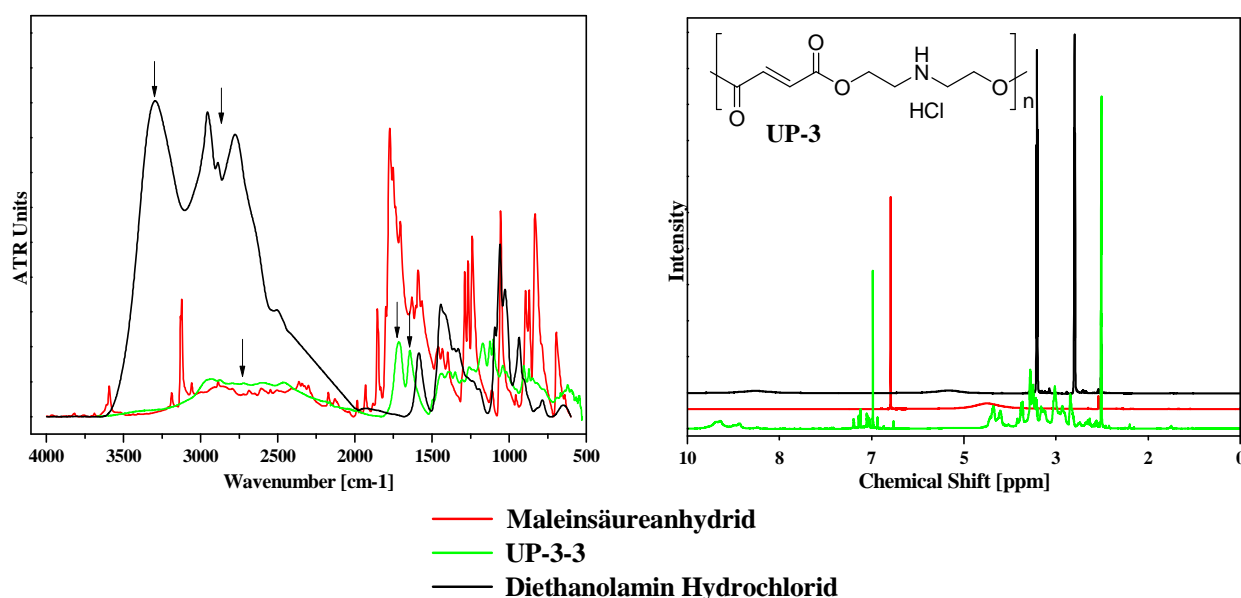
Probe	Massenanteil des Citrates auf Monomer [Gew.%]	Bedingungen	Aussehen des Produktes
<b>UP-2-1</b>	15	2 h @ 170 °C, 2 h @ 180 °C	gelbes, trübes, festes Harz, nicht mit Spatel entnehmbar
<b>UP-2-2</b>	15	2 h @ 170 °C, 1 h @ 180 °C	gelbes, trübes, klebriges, festes Harz, nicht mit Spatel entnehmbar
<b>UP-2-3</b>	15	2 h @ 170 °C	hellgelbes, trübes, pastöses Harz, schwer mit Spatel entnehmbar
<b>UP-2-4</b>	15	1 h @ 170 °C	hellgelbes, trübes, fließfähiges Harz, mit Spatel entnehmbar
<b>UP-2-5</b>	10	1 h @ 170 °C	hellgelbes, trübes, fließfähiges Harz, mit Spatel entnehmbar
<b>UP-2-6</b>	5	1 h @ 170 °C	hellgelbes, leicht trübes, viskoses Harz, mit Spatel entnehmbar

### 8.5.2 SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON POLYDIETHYLENAMIN-HYDROCHLORIDMALEAT (UP-3)

Das Polykondensat **UP-3** konnte ebenfalls durch eine Reaktion der Ausgangsstoffe in Schmelze erhalten werden. Gewählt wurden zum einen Maleinsäureanhydrid und zum anderen Diethanolamin Hydrochlorid, welches als ionische Komponente anstatt des Ethylenglycols zum Einsatz kam (Abb. 64). Das erhaltene Additiv kann während der SMC-Herstellung aufgrund der ebenfalls vorhandenen reaktiven Doppelbindungen während der Polymerisation in das Netzwerk eingebaut werden.

**Abb. 64:** Synthese eines Polykondensates aus Maleinsäureanhydrid und einem aliphatischen Diol (**UP-3**)

Das FT-IR-Spektrum von **UP-3-3** ist zusammen mit den Spektren der Ausgangsstoffe in Abbildung 65 zu sehen. Beim Vergleich der Intensität der Banden im Bereich von  $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$  des Spektrums des Ausgangsstoffes Diethanolamin Hydrochlorid und des **UP-3-3** ist eine Abnahme der OH-Valenzschwingung zu beobachten. Eine Umsetzung zum Polyester hat also stattgefunden. Die NH-Valenzschwingung dagegen ist bei einem Wellenzahlbereich von  $2500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  sehr intensiv im Spektrum des Diethanolamin Hydrochlorid, aber auch noch im Spektrum des **UP-3-3** gut sichtbar. Weiterhin erkennt man im Infrarot-Spektrum des Polyesters die enthaltenen (C=C)-Bindungen bei einer Wellenzahl von  $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$  und bei einer größeren Wellenzahl die (C=O)-Bindungen bei  $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ . Die Transformation konnte ebenfalls durch  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen nachgewiesen werden (Abb. 65).



**Abb. 65:** FT-IR-Spektren (links) und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (rechts) des Polyelektrolyten **UP-3-3** und der Ausgangsstoffe

Die Darstellung von **UP-3** erfolgte unter den in Tabelle 15 aufgelisteten drei verschiedenen Temperaturregimen. Durch die Reduzierung des Umsatzgrades der Polykondensation erhöhen sich die Säure- und die Hydroxylzahl. Im Vergleich sind die Kennzahlen dieser ungesättigten Polyester deutlich höher als die der **UP-2**. Die Molmassen des ungesättigten Polyesters **UP-3** müssten somit deutlich niedriger sein. Die anhand der Viskosität abgeschätzte Molmasse des Produktes **UP-3-3** beträgt  $600 \text{ g/mol}$  und konnte dies somit nicht bestätigen, da für den Polyester **UP-2-6** eine geringere Molmasse von  $390 \text{ g/mol}$  ermittelt wurde.

**Tabelle 15:** Variation der Versuchsbedingungen zur Darstellung von **UP-3**

Probe	Bedingungen	SZ [mg/g]	OH-Zahl [mg/g]
<b>UP-3-1</b>	1 h @ 160 °C	312	434
<b>UP-3-2</b>	0.5 h @ 160 °C	406	600
<b>UP-3-3</b>	0.5 h @ 140 °C	429	635

**Tabelle 16:** Spezifische Oberflächenwiderstände unter Variation der Versuchsbedingungen zur Darstellung von **UP-3**

Probe	Bedingungen	Spezifischer Oberflächenwiderstand [Ω/□] (Trockenklima*)	Spezifischer Oberflächenwiderstand [Ω/□] (Normalklima*)
<b>UP-3-1</b>	1 h @ 160 °C	$3 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$
<b>UP-3-2</b>	0.5 h @ 160 °C	$2 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^6$
<b>UP-3-3</b>	0.5 h @ 140 °C	$1 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

**Tabelle 17:** Aussehen der ungesättigten Polyester unter Variation der Versuchsbedingungen zur Darstellung von **UP-3**

Probe	Bedingungen	Aussehen des Produktes
<b>UP-3-1</b>	1 h @ 160 °C	hellgelbes, trübes, festes Harz, nicht mit Spatel entnehmbar
<b>UP-3-2</b>	0.5 h @ 160 °C	hellgelbes, trübes, pastöses Harz, mit Spatel entnehmbar
<b>UP-3-3</b>	0.5 h @ 140 °C	hellgelbes, klares, viskoses Harz, mit Spatel entnehmbar

Wie in Tabelle 16 zu erkennen, ist der ungesättigte Polyester auf Grund seiner niedrigen spezifischen Oberflächenwiderstände als Anistatikadditiv geeignet. Hierbei ist eine minimale Abhängigkeit von der vorhandenen Feuchtigkeit zu verzeichnen, denn die Werte unter Normalklimakonditionierung sind im Vergleich zum Trockenklima etwas geringer. Unter Minimierung der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur kann man eine geringfügige Abnahme der Oberflächenwiderstände beobachten.

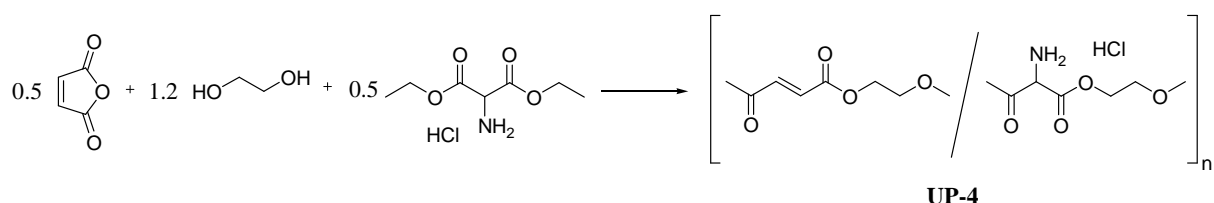
Für die weiteren Untersuchungen im UP-Harz der SMC-Rezeptur und im SMC wurde der Polyester **UP-3-3** gewählt (Tab. 17). Der Polyester **UP-3-2** ist zwar gut handhabbar, aber die



Mischbarkeit mit dem UP-Harz der SMC-Rezeptur ist schlecht. Deshalb wurde ein ungesättigter Polyester mit einem noch geringeren Umsatzgrad synthetisiert, um so die homogene Einarbeitung positiv zu beeinflussen, denn diese ist für den Aufbau eines Perkulationsnetzwerkes entscheidend.

### 8.5.3 SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON ETHYLENMALEAT-ETHYLEN-AMINOMALONAT HYDROCHLORID-COPOLYMER (UP-4)

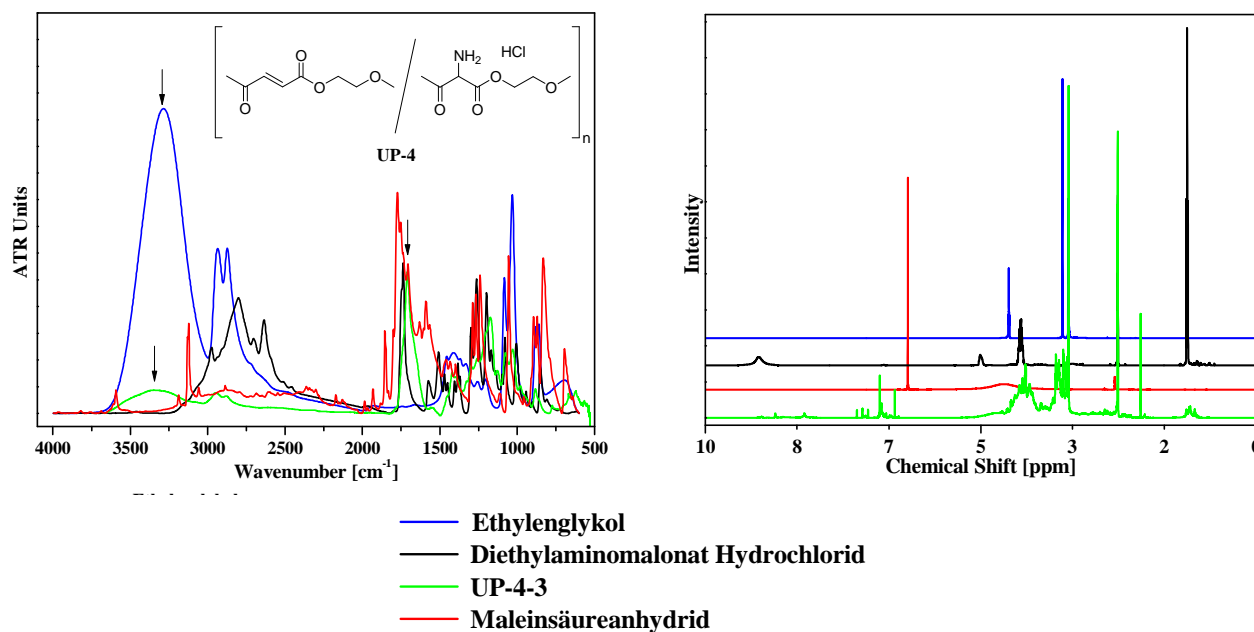
Als nächstes wurde analog ein ungesättigter Polyester **UP-4** aus Maleinsäureanhydrid, Ethylenglycol und einem Ester mit ionischen Funktionalitäten dargestellt. Um die spätere chemische Einbindung in das Polymernetzwerk über reaktive Doppelbindungen bei der SMC-Herstellung zu realisieren, wurde Maleinsäureanhydrid als zweite Säurekomponente mit 0.5 Äquivalenten zugesetzt, da im verwendeten Ester keine ungesättigten Einheiten vorhanden sind. Die Herstellung erfolgte ebenfalls als Polykondensation in Schmelze entsprechend nachfolgender Reaktionsgleichung (Abb. 66). Durch die Verwendung eines Katalysators tritt eine Umesterung unter Abspaltung des leichtflüchtigen Alkohols Ethanol ein. Die Darstellung wurde analog [92] mit wasserfreiem Calciumacetat und Antimontrioxid realisiert.



**Abb. 66:** Synthese eines Polykondensates aus Maleinsäureanhydrid und einem Ester mit ionischer Funktionalität (**UP-4**)

Das FT-IR-Spektrum von **UP-4-3** ist zusammen mit den Spektren der Ausgangsstoffe in Abbildung 67 zu sehen. Während im Spektrum des Ethylenglycols die OH-Valenzschwingung als breite Bande bei etwa 3200 – 3600 cm<sup>-1</sup> sichtbar ist, ist diese im Spektrum des **UP-4-3** auf Grund der Umsetzung des Diols geringer ausgeprägt. Die Carbonyl-Valenzschwingung des Kondensates ist als intensive Bande bei ~ 1700 cm<sup>-1</sup> zu finden. Die (C=C)-Bindungen des ungesättigten Polyesters bei einer Wellenzahl von ~ 1650 cm<sup>-1</sup> können nicht beobachtet werden, da sie wahrscheinlich im gleichen Wellenzahlbereich mit der (C=O)-Bindung überlappen. Die Umsetzung konnte ebenfalls

durch  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen bestätigt werden (Abb. 67). Allerdings treten auch Signale bei chemischen Verschiebungen im Bereich von 4 ppm auf, dadurch ist anzunehmen, dass als Nebenreaktion die Kondensation der Carbonsäure mit dem Amin zum Carbonsäureamid ebenfalls stattfindet.



**Abb. 67:** FT-IR-Spektren (links) und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (rechts) des Polyelektrolyten **UP-4-3** und der Ausgangsstoffe

Die Darstellung des Polyelektrolyten **UP-4** wurde unter Variation der Synthesbedingungen realisiert. Die erhaltenen Polyester besitzen hinsichtlich ihrer vorhandenen Endgruppen und ihres Aggregatzustandes verschiedene Eigenschaften. In Tabelle 18 ist die Abnahme des Umsatzes mit Verringerung der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit zu beobachten, dadurch erhöhen sich sowohl die Säure- als auch die Hydroxylzahl. Die abgeschätzte Molmasse des ungesättigten Polyesters **UP-4-3** anhand der ermittelten Viskosität beträgt 340 g/mol.

**Tabelle 18:** Variation der Versuchsbedingungen zur Darstellung von **UP-4**

Probe	Bedingungen	SZ [mg/g]	OH-Zahl [mg/g]
<b>UP-4-1</b>	2 h @ 170 °C, 2.5 h @ 180 °C	25	356
<b>UP-4-2</b>	2 h @ 170 °C	53	403
<b>UP-4-3</b>	1 h @ 170 °C	114	451

Von den drei erhaltenen Polyestern **UP-4** wurde der spezifische Oberflächenwiderstand bestimmt (Tab. 19). Bei allen Varianten konnte ein Polyester mit einem geringeren spezifischen Oberflächenwiderstand im Bereich von  $10^8 - 10^9 \Omega/\square$  erhalten werden, im Vergleich zum ungesättigten Polyester der verwendeten SMC-Rezeptur mit  $> 10^{12} \Omega/\square$ . Unter Normalklimabedingungen sind die spezifischen Oberflächenwiderstände jeweils minimal geringer als im Trockenklima. Es existiert also nur eine geringe Abhängigkeit vom Klima bzw. der Luftfeuchtigkeit. Der spezifische Oberflächenwiderstand steigt mit zunehmendem Fortschritt der Polykondensation geringfügig an.

**Tabelle 19** Spezifische Oberflächenwiderstände unter Variation der Versuchsbedingungen zur Darstellung von **UP-4**

Probe	Bedingungen	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Trockenklima*)	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Normalklima*)
<b>UP-4-1</b>	2 h @ 170 °C, 2.5 h @ 180 °C	$2 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^9$
<b>UP-4-2</b>	2 h @ 170 °C	$1 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^8$
<b>UP-4-3</b>	1 h @ 170 °C	$3 \cdot 10^8$	$8 \cdot 10^7$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

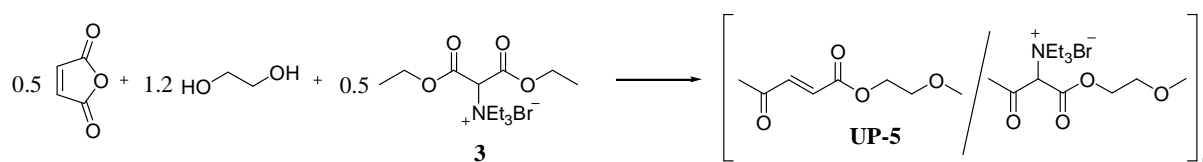
Es erfolgte eine Variation der Synthesebedingungen (Tab. 20), um einen Polyester zu erhalten, der auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften leicht zu handhaben ist. Bei einer Reaktionstemperatur von 170 °C und einer Reaktionszeit von einer Stunde konnte ein orange-gelber, klarer und niedrigviskoser Polyester **UP-4-3** erhalten werden.

**Tabelle 20:** Aussehen der ungesättigten Polyester unter Variation der Versuchsbedingungen zur Darstellung von **UP-4**

Probe	Bedingungen	Aussehen des Produktes
<b>UP-4-1</b>	2 h @ 170 °C, 2.5 h @ 180 °C	braunes, klares, viskoses Harz, mit Spatel entnehmbar
<b>UP-4-2</b>	2 h @ 170 °C	braunes, klares, bewegliches Harz, mit Spatel entnehmbar
<b>UP-4-3</b>	1 h @ 170 °C	orange-gelbes, klares, sehr niedrigviskoses Harz, mit Spatel entnehmbar

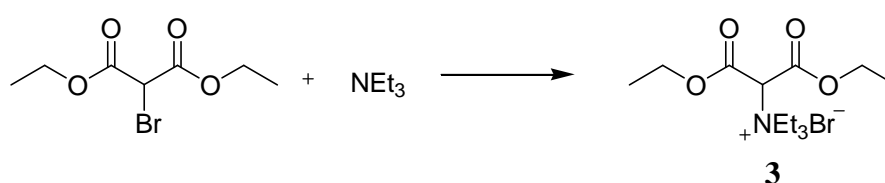
#### 8.5.4 SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON ETHYLENMALEAT-ETHYLENTRIETHYLAMMONIUMBROMIDMALONAT-COPOLYMER (UP-5)

Das Kondensationsprodukt **UP-5** ist ein Copolymer bestehend aus den Monomeren Diethylbrommalonatsalz **3**, Ethylenglycol und Maleinsäureanhydrid (Abb. 68). Die Durchführung der Polymeraufbaureaktion zum Copolymer unter Verwendung von Maleinsäureanhydrid ist notwendig, um die benötigten reaktiven Doppelbindungen für die spätere chemische Einbindung in das Polymernetzwerk zu ermöglichen. Die Schmelzekondensation wurde analog zum **UP-4** unter Verwendung eines Katalysators durchgeführt.



**Abb. 68:** Synthese eines Polykondensates aus Maleinsäureanhydrid und einem Ester der ein quaternäres Ammoniumsalz trägt (**UP-5**)

Da das antistatisch wirksame Monomer **3** nicht kommerziell erhältlich war, wurde das zur Verfügung stehende Diethylbrommalonat mit Triethylamin nach einer allgemeinen Vorschrift von [90] quaternisiert (Abb. 69).



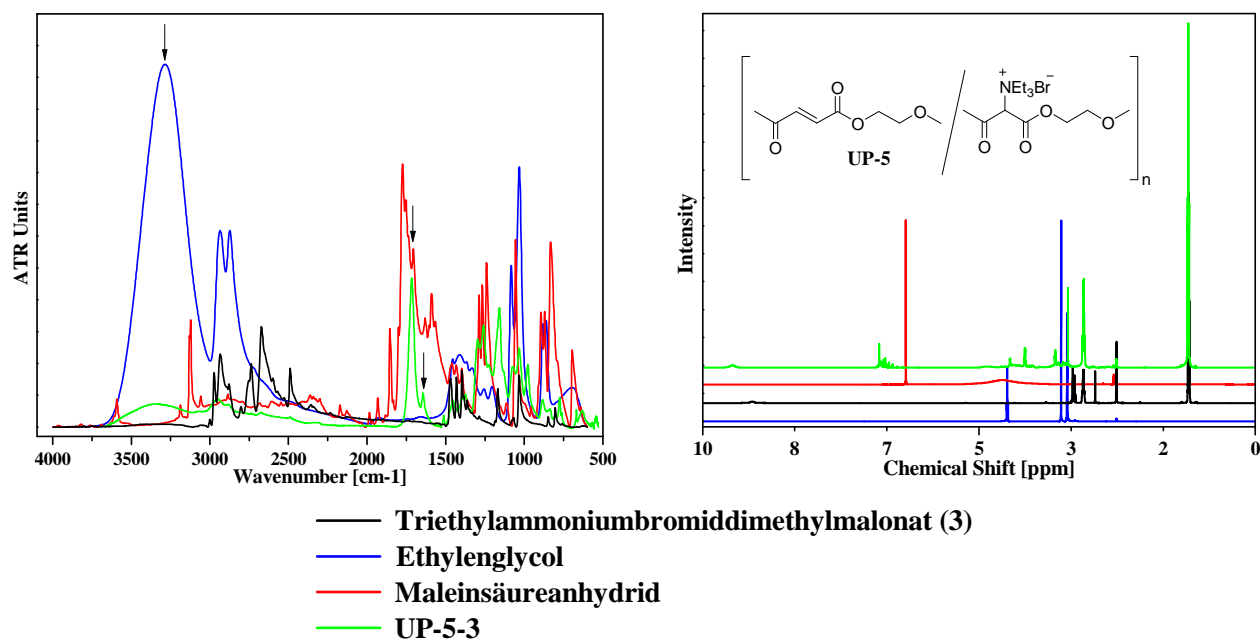
**Abb. 69:** Herstellung des quaternären Ammoniumsalzes **3**

Das Ammoniumsalz wurde mit dem Ziel der Ausbeuteerhöhung unter verschiedenen Bedingungen dargestellt (Tab. 21). Es wurden das eingesetzte Lösungsmittel, die Temperatur und das Ansatzverhältnis variiert. Die Erhöhung des Überschusses an Triethylamin bei der Durchführung in Acetonitril führte zur Steigerung der Ausbeute von 31% auf 40%. Die Ausbeute sinkt allerdings bei Verdopplung der Ansatzgröße auf 31% ab (Eintrag 3). Durch den Lösungsmittelwechsel von Acetonitril zu Nitromethan konnte die Quaternisierung zu **3** auf 53% gesteigert werden. Bei der Variation der Reaktionstemperatur konnte nur ein

geringer Einfluss festgestellt werden. Die Realisierung der Umsetzung bei einer Temperatur von 60 °C anstatt bei Rückfluss führte zu keinem signifikanten Anstieg der Ausbeute (Eintrag 4). Der Umsatz dieser Quaternisierung ist geringer, da in diesem Fall ein sekundäres Alkylbromid vorliegt.

**Tabelle 21:** Variation der Versuchsbedingungen zur Darstellung von **3**

Eintrag	Ansatzgröße	Bedingungen	Ausbeute
1	33.5 mmol	1 h RT, 1 h RF, MeCN, 5 eq Triethylamin	31%
2	33.5 mmol	1 h RT, 1 h RF, MeCN, 20 eq Triethylamin	40%
3	67.0 mmol	1 h RT, 1 h RF, MeCN, 20 eq Triethylamin	31%
4	38.0 mmol	1 h RT, 1 h 60 °C, Nitromethan, 20 eq Triethylamin	54%
5	38.0 mmol	1 h RT, 1 h RF, Nitromethan, 20 eq Triethylamin	53%



**Abb. 70:** FT-IR-Spektren (links) und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (rechts) des Polyelektrolyten **UP-5-3** und der Ausgangsstoffe

Das FT-IR-Spektrum von **UP-5** ist zusammen mit den Spektren der Ausgangsstoffe in Abbildung 70 dargestellt. Im Spektrum des **UP-5** ist die Umsetzung der vorhandenen OH-Gruppen des Ethylenglycols durch die Abnahme der OH-Valenzschwingungen im

Bereich von  $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Weiterhin erkennt man im Infrarot-Spektrum des Polyesters die enthaltenen (C=C)-Bindungen bei einer Wellenzahl von  $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$  und bei einer größeren Wellenzahl daneben die (C=O)-Bindungen als schwache Bande bei  $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ . Durch  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen konnte die Umsetzung bestätigt werden (Abb. 70).

**Tabelle 22:** Variation der Versuchsbedingungen zur Darstellung von **UP-5**

Probe	Bedingungen	SZ [mg/g]	OH-Zahl [mg/g]
<b>UP-5-1</b>	1 h @ 170 °C, 1 h @ 180 °C, 1 h @ 190 °C, 1h @ 200 °C	214	195
<b>UP-5-2</b>	1 h @ 170 °C, 2 h @ 180 °C, 2 h @ 190 °C	225	257
<b>UP-5-3</b>	1 h @ 170 °C, 1 h @ 180 °C	248	363

Die erhaltenen Polyester besitzen hinsichtlich ihrer vorhandenen Endgruppen und ihres Aggregatzustandes verschiedene Eigenschaften. Sowohl die Anzahl der Säure- als auch die der Hydroxylgruppen steigt mit Reduzierung des Umsatzes der Kondensationreaktion an. Die Größe der Kennzahlen variiert aber über einen deutlich engeren Bereich als bei **UP-4** (Tab. 22). Als Ergebnis einer Viskositätsmessung konnte für das polymere Antistatikadditiv **UP-5-3** eine gewichtsmittlere Molmasse von 390 g/mol erhalten werden.

**Tabelle 23:** Spezifische Oberflächenwiderstände unter Variation der Versuchsbedingungen zur Darstellung von **UP-5**

Probe	Bedingungen	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Trockenklima*)	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Normalklima*)
<b>UP-5-1</b>	1 h @ 170 °C, 1 h @ 180 °C, 1 h @ 190 °C, 1h @ 200 °C	$6 \cdot 10^6$	$8 \cdot 10^6$
<b>UP-5-2</b>	1 h @ 170 °C, 2 h @ 180 °C, 2 h @ 190 °C	$3 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$
<b>UP-5-3</b>	1 h @ 170 °C, 1 h @ 180 °C	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$

(\*) Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

Durch die Applikation der Syntheseprodukte **UP-5-1** – **UP-5-3** konnte der Ausgangswert für den spezifischen Oberflächenwiderstand von  $>10^{12} \Omega/\square$  erfolgreich abgesenkt werden (Tab. 23). Eine Abhängigkeit des spezifischen Oberflächenwiderstandes von der verwendeten Klimatisierung ist nicht zu erkennen. Dies stellt einen Vorteil für den sich anschließenden Lackierprozess dar, denn die vorherrschende Luftfeuchtigkeit und Temperatur muss nicht beachtet werden. Bei Steigerung des Umsatzgrades der Polykondensation ist eine leichte Tendenz zu niedrigeren spezifischen Oberflächenwiderständen zu verzeichnen.

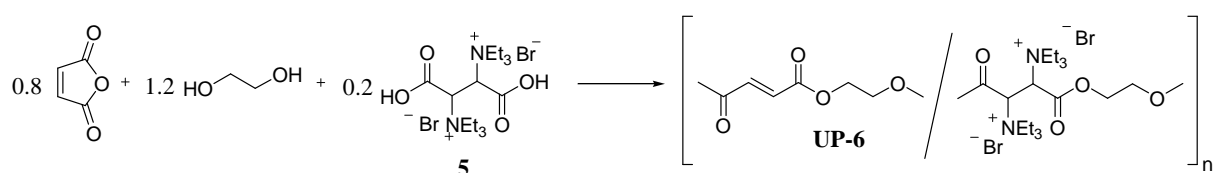
**Tabelle 24:** Aussehen der ungesättigten Polyester unter Variation der Versuchsbedingungen zur Darstellung von **UP-5**

Probe	Bedingungen	Aussehen des Produktes
<b>UP-5-1</b>	1 h @ 170 °C, 1 h @ 180 °C, 1 h @ 190 °C, 1h @ 200 °C	dunkelbraunes, trübes, pastöses Harz, mit Spatel entnehmbar
<b>UP-5-2</b>	1 h @ 170 °C, 2 h @ 180 °C, 2 h @ 190 °C	hellbraunes, trübes, pastöses Harz, mit Spatel entnehmbar
<b>UP-5-3</b>	1 h @ 170 °C, 1 h @ 180 °C	hellgelbes, trübes, pastöses Harz, mit Spatel entnehmbar

Alle drei erhaltenen Produkte sind gut handhabbar und mit dem UP-Harz der SMC-Rezeptur gut mischbar. Die Variation der Synthesebedingungen hinsichtlich geringerer Molmassen bezog sich in diesem Fall auf die Eigenfärbung des Additivs, denn je niedriger die Reaktionstemperatur während der Schmelzekondensation ist, desto weniger Neben- bzw. Zersetzungsreaktionen, die zu Verfärbungen des Produktes führen können, treten auf. Da die antistatische Ausrüstung auch die Lackierung mit niedrigpigmentierten Pulverlacken zum Ziel hat, ist nur eine geringe Eigenfärbung des SMC-Materials gewünscht. Somit sollten die verwendeten Antistatika annähernd farblos sein bzw. nur eine minimale Färbung besitzen. Für das Polykondensat **UP-5-3** trifft dies zu, so wurde es für die folgenden Perkolationsuntersuchungen verwendet (Tab. 24).

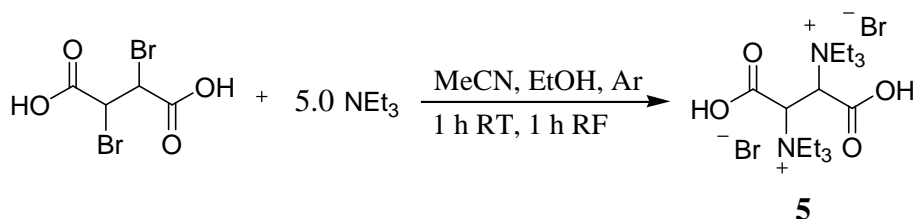
### 8.5.5 SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON ETHYLENMALEAT-ETHYLEN-DITRIETHYLAMMONIUMBROMIDSUCCINAT-COPOLYMER (UP-6)

Der kationische Polyelektrolyt **UP-6** (Abb. 71) konnte ebenfalls mittels einer Polykondensation in Schmelze erhalten werden. Er wurde mittels einer Schmelzekondensation von Maleinsäureanhydrid, Ethylenglycol und dem Bernsteinsäuresalz **5** im Rundkolben dargestellt. Die Verwendung von Maleinsäureanhydrid als zweite Säurekomponente ist erforderlich, da das Bernsteinsäuresalz selbst keine C-C-Doppelbindungen trägt.



**Abb. 71:** Synthese eines Polykondensates aus Ethylenglycol und einem aliphatischen quaternären Ammoniumsalz (**UP-6**)

In einer vorgelagerten Reaktion konnte das Bernsteinsäuresalz **5** durch die Umsetzung des tertiären Amins Triethylamin mit Dibrombernsteinsäure in nur 38% isoliert werden (Abb. 72). Der Grund für die niedrige Ausbeute ist zum einen in der Reaktion an einem sekundären Alkylbromid und zum anderen in der sterischen Hinderung zu sehen.

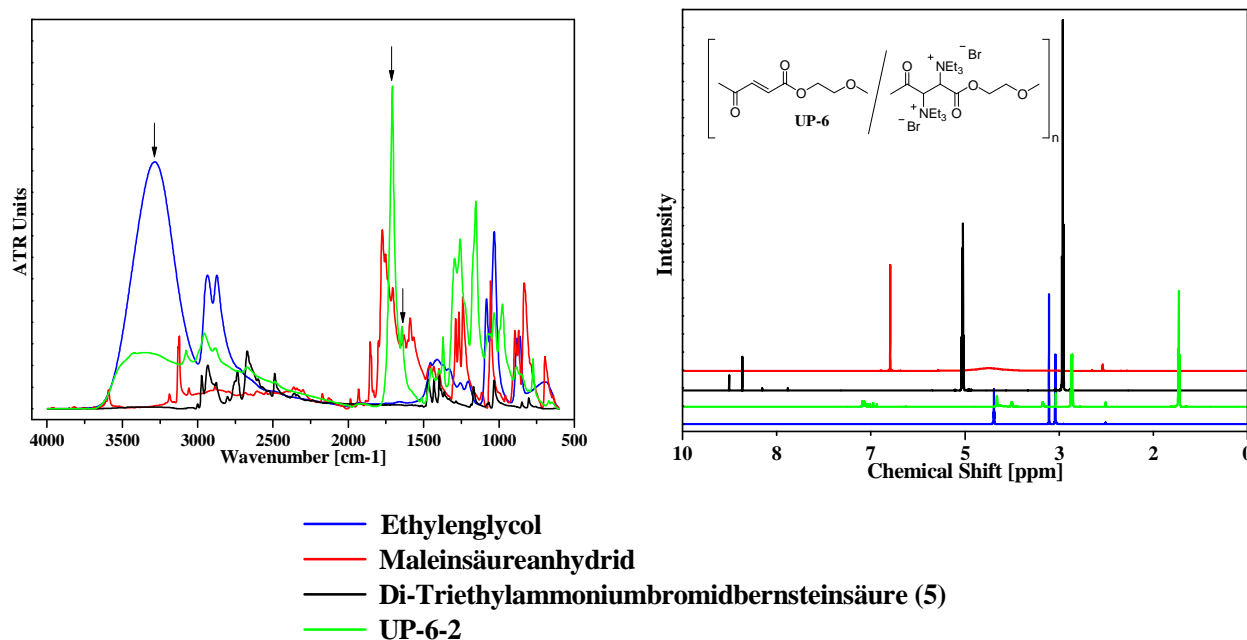


**Abb. 72:** Herstellung des quaternären Ammoniumsalzes **5**

Das FT-IR-Spektrum von **UP-6** ist zusammen mit den Spektren der Ausgangsstoffe in Abbildung 73 zu sehen. Beim Vergleich der Intensität der Banden im Bereich von 3200 - 3600 cm<sup>-1</sup> des Spektrums des Ausgangsstoffes Ethylenglycol und des **UP-6** ist eine Abnahme der OH-Valenzschwingung zu beobachten. Allerdings ist die Intensitätsverminderung weniger stark ausgeprägt, als bei den anderen dargestellten ungesättigten Polyestern. Weiterhin erkennt man im Infrarot-Spektrum des Polyesters die enthaltenen (C=C)-Bindungen bei einer Wellenzahl von ~ 1650 cm<sup>-1</sup> als sehr intensive Bande



und bei einer größeren Wellenzahl (C=O)-Bindungen bei  $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ . Die Transformation konnte ebenfalls durch  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen nachgewiesen werden (Abb. 73).



**Abb. 73:** FT-IR-Spektren (links) und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (rechts) des Polyelektrolyten **UP-6-2** und der Ausgangsstoffe

Die Darstellung von **UP-6** erfolgte unter den in Tabelle 25 aufgelisteten drei verschiedenen Synthesebedingungen. Durch die Reduzierung des Umsatzgrades der Polykondensation erhöhen sich die Säurezahl und die Hydroxylzahl. Im Vergleich mit kommerziellen UP-Harzen sind die Kennzahlen dieser ungesättigten Polyester deutlich höher. Dies ist auf die gewollt niedrige Viskosität der Antistatikadditive zurückzuführen.

Unter Verwendung der  $[\eta]$ -M-Beziehung konnte aus der Viskosität die Molmasse des ungesättigten Polyesters **UP-6-3** mit 380 g/mol abgeschätzt werden.

**Tabelle 25:** Variation der Versuchsbedingungen zur Darstellung von **UP-6**

Probe	Bedingungen	SZ [mg/g]	OH-Zahl [mg/g]
<b>UP-6-1</b>	2 h @ 180 °C	224	209
<b>UP-6-2</b>	1h @160 °C	232	294
<b>UP-6-3</b>	1 h @ 140 °C	275	340

**Tabelle 26:** Spezifische Oberflächenwiderstände unter Variation der Versuchsbedingungen zur Darstellung von **UP-6**

Probe	Bedingungen	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Trockenklima*)	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Normalklima*)
<b>UP-6-1</b>	2 h @ 180 °C	$7 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^8$
<b>UP-6-2</b>	1h @ 160 °C	$3 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^7$
<b>UP-6-3</b>	1 h @ 140 °C	$2 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^7$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

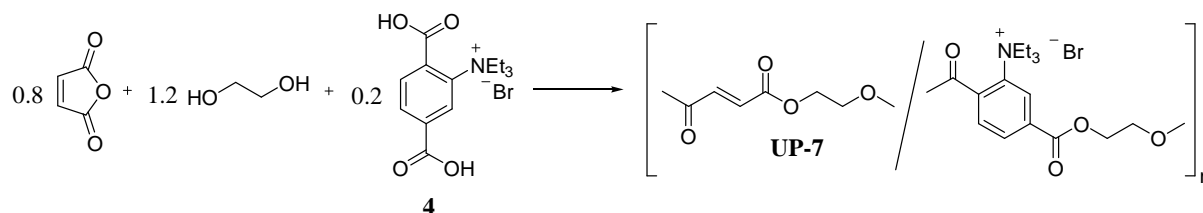
Wie in Tabelle 26 zu erkennen, wurde die antistatische Befähigung anhand des spezifischen Oberflächenwiderstandes des reinen Additivs nachgewiesen. Hierbei ist eine Abhängigkeit von der vorhandenen Feuchtigkeit zu verzeichnen, denn die Werte unter Normalklimakonditionierung sind im Vergleich zum Trockenklima niedriger. Unter Verringerung der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur kann man eine geringe Abnahme der Oberflächenwiderstände beobachten.

Die Darstellung bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C über einen Zeitraum von einer Stunde brachte einen Polyester **UP-6-2** hervor, der bezüglich der gewünschten physikalischen Eigenschaften als Additiv Verwendung finden kann. Der bei 140 °C synthetisierte ungesättigte Polyester weist eine zu geringe Viskosität auf. Dies erschwert die Entnahme mit einem Spatel und führt beim Einsatz als Additiv zu einer Viskositätsverringerung der gesamten SMC-Bulkphase (Tab. 27).

**Tabelle 27:** Aussehen der ungesättigten Polyester unter Variation der Versuchsbedingungen zur Darstellung von **UP-6**

Probe	Bedingungen	Aussehen des Produktes
<b>UP-6-1</b>	2 h @ 180 °C	hellgelbes, trübes, festes Harz, nicht mit Spatel entnehmbar
<b>UP-6-2</b>	1h @ 160 °C	hellgelbes, trübes, viskoses Harz, mit Spatel entnehmbar
<b>UP-6-3</b>	1 h @ 140 °C	farbloses, trübes, sehr niedrigviskoses Harz, mit Spatel entnehmbar

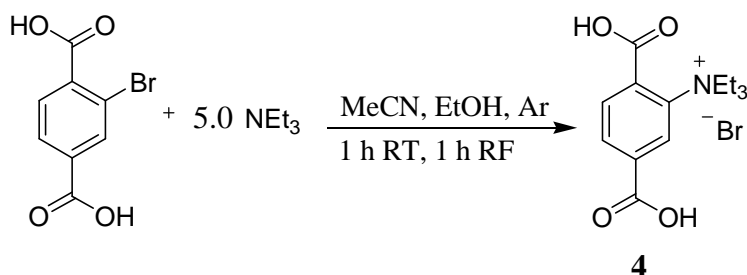
### 8.5.6 SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON ETHYLENMALEAT-ETHYLENTRIETHYLAMMONIUMBROMIDTEREPHTHALAT-COPOLYMER (UP-7)



**Abb. 74:** Synthese eines Polykondensates aus Ethylenglycol und einem aromatischen quaternären Ammoniumsalz (**UP-7**)

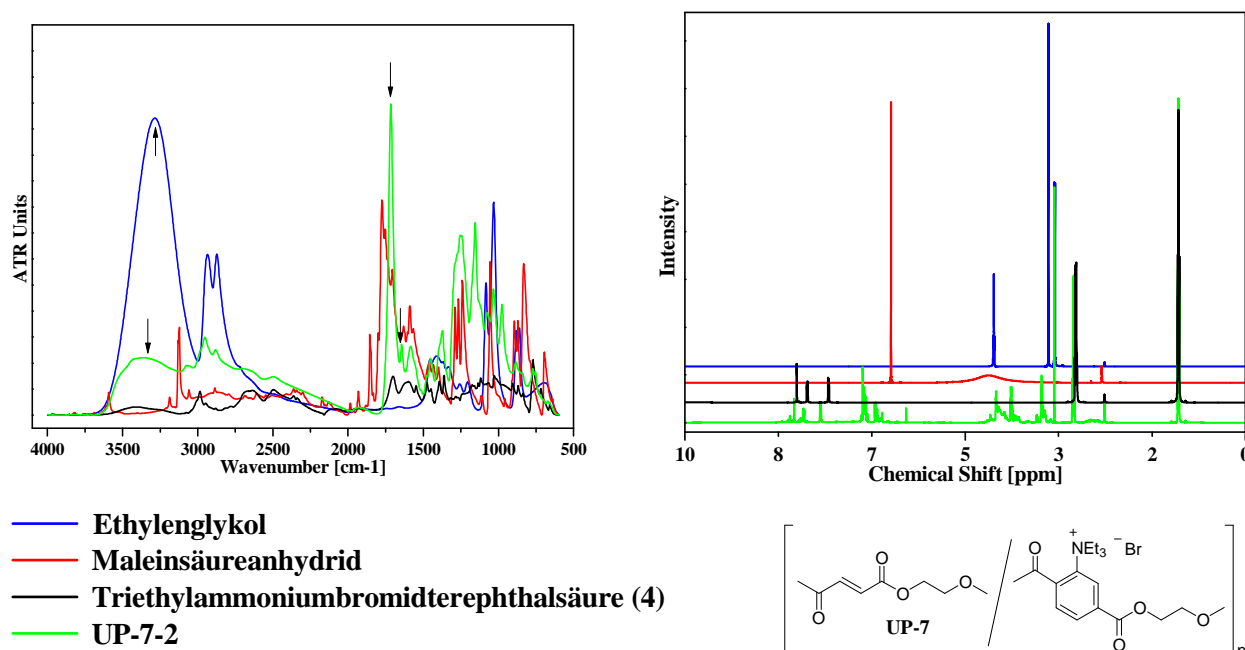
Die Darstellung von **UP-7** erfolgte ebenfalls als Copolymer in Verbindung mit Maleinsäureanhydrid als 2. Säurekomponente, da nur so eine chemische Integration in das SMC-Material gewährleistet werden kann (Abb. 74).

Die verwendete Dicarbonsäure **4** trägt ionische Einheiten und konnte aus einer bromierten Terephthalsäure und Triethylamin hergestellt werden (Abb. 75).



**Abb. 75:** Herstellung des quaternären Ammoniumsalzes **4**

Das FT-IR-Spektrum von **UP-7** ist zusammen mit den Spektren der Ausgangsstoffe in Abbildung 76 zu sehen. Während im Spektrum des Ethylenglycols die OH-Valenzschwingung als breite Bande bei etwa  $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar ist, ist diese im Spektrum des **UP-7** auf Grund der Umsetzung des Diols geringer ausgeprägt. Die Carbonyl-Valenzschwingung des Kondensates ist als sehr intensive Bande bei  $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  zu finden. Die (C=C)-Bindungen des ungesättigten Polyesters können bei einer Wellenzahl von  $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Die Umsetzung konnte ebenfalls durch  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen bestätigt werden (Abb. 76).



**Abb. 76:** FT-IR-Spektren (links) und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (rechts) des Polyelektrolyten **UP-7-2** und der Ausgangsstoffe

**Tabelle 28:** Variation der Versuchsbedingungen zur Darstellung von **UP-7**

Probe	Bedingungen	SZ [mg/g]	OH-Zahl [mg/g]
UP-7-1	1 h @ 160 °C	162	266
UP-7-2	1 h @ 140 °C	256	393

Mittels Schmelzekondensation wurden zwei ungesättigte Polyesterharze gewonnen, die sich hinsichtlich der Anzahl der Endgruppen unterscheiden (Tab. 28). Die Menge der Säure- und der Hydroxylgruppen steigt mit Absenkung der Reaktionstemperatur an, womit sich die Molmasse verringert.

Die anhand der Viskosität abgeschätzte Molmasse des Produktes **UP-7-1** beträgt 450 g/mol. In Tabelle 29 sind die spezifischen Oberflächenwiderstände der Syntheseprodukte von **UP-7** zusammengestellt. Die antistatische Wirkung konnte nachgewiesen werden. Unter Normalklimabedingungen sind die Oberflächenwiderstände jeweils deutlich niedriger als im Trockenklima. Der spezifische Oberflächenwiderstand steigt unter Trockenklimabedingungen mit zunehmendem Fortschritt der Polykondensation geringfügig an. Unter Normalklimabedingungen ist keine Tendenz zu erkennen.

**Tabelle 29:** Spezifische Oberflächenwiderstände unter Variation der Versuchsbedingungen zur Darstellung von **UP-7**

Probe	Bedingungen	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Trockenklima*)	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Normalklima*)
<b>UP-7-1</b>	1 h @ 160 °C	$9 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^7$
<b>UP-7-2</b>	1 h @ 140 °C	$2 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^7$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

Für den Einsatz bei den Versuchen in der SMC-Bulkphase fiel die Wahl auf das Syntheseprodukt **UP-7-2** bei 140 °C. Dieses wies eine optimale Mischbarkeit mit dem UP-Harz der SMC-Rezeptur auf und konnte gut dosiert werden (Tab. 30).

**Tabelle 30:** Aussehen der ungesättigten Polyester unter Variation der Versuchsbedingungen zur Darstellung von **UP-7**

Probe	Bedingungen	Aussehen des Produktes
<b>UP-7-1</b>	1 h @ 160 °C	hellbraunes, klares, viskoses Harz, mit Spatel entnehmbar
<b>UP-7-2</b>	1 h @ 140 °C	hellgelbes, klares niedrigviskoses Harz, mit Spatel entnehmbar

### 8.5.7 VERGLEICH DER COPOLYESTER MIT DEN HOMOPOLYESTERN

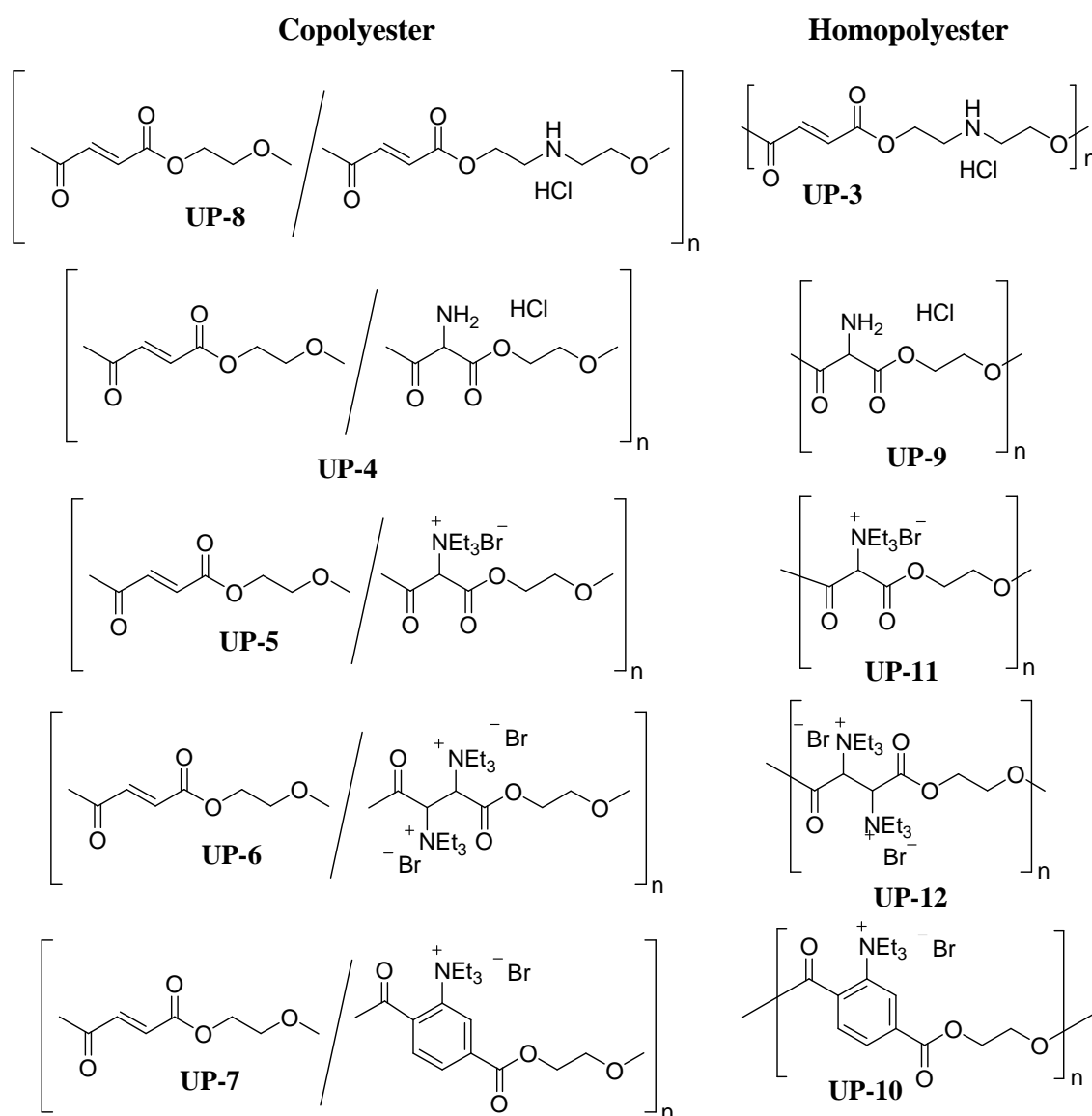
Im Kapitel 8.5.6 wurden sowohl Copolyester (**UP-2**, **UP-4**, **UP-5**, **UP-6**, **UP-7**) als auch Homopolyester (**UP-3**) dargestellt. Copolyester bestehen aus zwei Dicarbonsäuren/Diestern oder Diolen. Homopolyester sind lediglich aus einer Carbonsäure/Diester und einem Diol zusammengesetzt. Zum Vergleich der spezifischen Oberflächenwiderstände wurden die Homopolyester der bereits dargestellten Copolyester und die Copolyester der bereits dargestellten Homopolyester synthetisiert. In Abbildung 77 sind alle Homo- und Copolymerstrukturen zusammengestellt.

Zu beachten ist dabei, dass die hergestellten Kondensate **UP-9**, **UP-10**, **UP-11** und **UP-12** keine ungesättigten Polyester sind. So ist bei einer Einbringung in die SMC-Matrix keine

chemische Integration über reaktive C-C-Doppelbindungen ins Netzwerk möglich, sondern lediglich physikalisch.

**UP-2** wurde dabei nicht mit betrachtet, da das antistatisch wirksame Monomer (Natriumcitrat) sowohl eine Säure- als auch eine Hydroxyfunktionalität besitzt. Deshalb kann dieser Polyester nur als Copolyester hergestellt werden.

Im Falle von **UP-11** und **UP-12** war unter äquivalenten Synthesebedingungen zu **UP-5** und **UP-6** keine Polykondensation ohne Maleinsäureanhydrid durchführbar, da die Reaktionsmischung nicht geschmolzen ist.



**Abb. 77:** Übersicht der Strukturen der synthetisierten Homopolyester und Copolyester

Drei Polyester konnten nicht nur als Copolyester (**UP-4**, **UP-7**), sondern auch als Homopolyester (**UP-9**, **UP-10**) dargestellt werden. Ebenso war es möglich den Homopolyester (**UP-3**) auch als Copolyester (**UP-8**) zu erhalten. In Tabelle 31 sind die erhaltenen spezifischen Oberflächenwiderstände zusammengestellt. Beim Vergleich der erhaltenen spezifischen Oberflächenwiderstände der Homopolyester mit den Copolyestern ist keine Regelmäßigkeit zu erkennen. Auf Grund der größeren Anzahl an antistatisch wirksamen Einheiten der Homopolyester wären bei diesen niedrigere Oberflächenwiderstände zu erwarten gewesen.

**Tabelle 31:** Vergleich der spezifischen Oberflächenwiderstände der Homopolyester und Copolyester

Bezeichnung	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Trockenklima*)	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Normalklima*)
Copolyester ( <b>UP-8</b> )	$1 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$
Homopolyester ( <b>UP-3</b> )	$1 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^6$
Copolyester ( <b>UP-4</b> )	$3 \cdot 10^8$	$8 \cdot 10^7$
Homopolyester ( <b>UP-9</b> )	$2 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^5$
Copolyester ( <b>UP-5</b> )	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$
Homopolyester ( <b>UP-11</b> )	Es war keine Schmelzekondensation möglich.	
Copolyester ( <b>UP-6</b> )	$2 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^7$
Homopolyester ( <b>UP-12</b> )	Es war keine Schmelzekondensation möglich.	
Copolyester ( <b>UP-7</b> )	$2 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^7$
Homopolyester ( <b>UP-10</b> )	$2 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^8$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

Der Copolyester **UP-8** besitzt im Trockenklima deutlich kleinere Oberflächenwiderstände als der Homopolyester **UP-3**. Im Normalklima sind keine Unterschiede zu verzeichnen. Trotz der strukturellen Ähnlichkeit zu **UP-8/UP-3** verhalten sich die Polyester **UP-4/UP-9** genau entgegengesetzt. Beim Vergleich der Kondensate **UP-4** und **UP-9** besitzt erwartungsgemäß der Homopolyester im Normalklima aufgrund des niedrigeren spezifischen

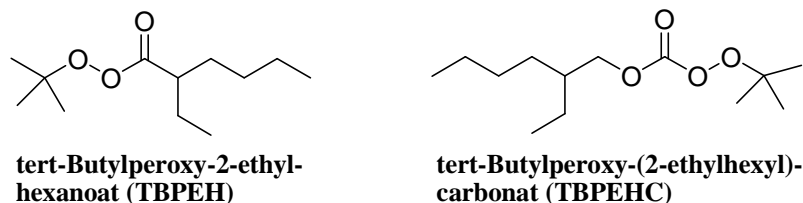
Oberflächenwiderstandes bessere antistatische Eigenschaften. Umgekehrt verhält es sich bei den Polyestern **UP-7** und **UP-10**. Der Copolyester hat sowohl im Normal- als auch im Trockenklima niedrigere Oberflächenwiderstände.

Lediglich eine einheitliche Abhängigkeit von der vorhandenen Feuchtigkeit wird deutlich. So liefert die Lagerung der Proben unter Normalklimabedingungen immer niedrigere spezifische Oberflächenwiderstände.

### **8.5.8 PERKOLATIONSUNTERSUCHUNGEN FÜR DEN SPEZIFISCHEN OBERFLÄCHENWIDERSTAND IM UP-HARZ-SYSTEM / LABOR-VERSUCHE**

Für die Übertragung dieser Leitfähigkeitadditive auf das sehr komplexe Material SMC muss vor allem beachtet werden, dass eine homogene Einarbeitung während des Herstellungsprozesses möglich sein muss. Um die antistatische Eignung der Leitfähigkeitsadditive in der SMC-Rezeptur abschätzen zu können, wurden zunächst Perkolationsuntersuchungen des spezifischen Oberflächenwiderstandes im reinen UP-Harz (beinhaltet den Reaktivverdünner Styrol) der verwendeten SMC-Rezeptur realisiert. Dafür wurden die zu untersuchenden Verbindungen mit unterschiedlichen Konzentrationen dem UP-Harz der verwendeten SMC-Rezeptur mit Hilfe des Scherkraftrührers Dispermat® LC2 der Firma VMA-GETZMANN GmbH bei 10000 U/min über einen Zeitraum von 15 min unter Wasserkühlung zugemischt und homogenisiert. Die Härtung wurde unter Zusatz der Peroxidhärter (Abb. 78) TBPEH (tert-Butylperoxy-2-ethylhexanoat) und TBPEHC (tert-Butylperoxy-(2-ethylhexyl)-carbonat) im Trockenschrank bei 120 °C über einen Zeitraum von 30 min vorgenommen. Die Applikation erfolgte mittels Rakel (300 µm) auf einer Oberfläche mit einem spezifischen Oberflächenwiderstand von  $\geq 10^{12} \Omega/\square$ . Nach Konditionierung der Proben über einen Zeitraum von 24 h im Normalklima (23 °C, 50% relative Luftfeuchte) und im Trockenklima (20 °C, 35% relative Luftfeuchte) wurde der absolute Oberflächenwiderstand nach DIN-EN-ISO 3915 mit dem Hochohmwiderstandsmessgerät HM 307 D der Firma FETRONIC bestimmt. Da für jedes Additiv jeweils nur eine Bulkeinmischung bei jeder Additivkonzentration gefertigt wurde, zeigen die Ergebnisse lediglich eine Tendenz der zu erzielenden Oberflächenwiderstandsabsenkung an.





**Abb. 78:** Struktur der verwendeten Peroxide für die Vernetzung des UP-Harzes der SMC-Rezeptur

Aus der großen Anzahl an zur Verfügung stehenden kommerziellen, anorganischen Additiven wurden zwei kohlenstoffbasierte Leitfähigkeitsadditive gewählt. Zum einen der preisgünstige Leitruf (Carbon Black) und zum anderen die erst 1991 entdeckten Carbon Nanotubes (CNT).

**Tabelle 32:** Antistatische Wirkung von Carbon Black im UP-Harz der SMC-Rezeptur in Abhängigkeit von der Konzentration

Additivkonzentration Printex L6 im UP-Harz [Gew. %]	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Normalklima*)
UP-Harz ohne Additiv	$6 \cdot 10^{11}$
1.0	$2 \cdot 10^{12}$
1.5	$3 \cdot 10^5$
2.0	$4 \cdot 10^4$
5.0	$< 10^4$

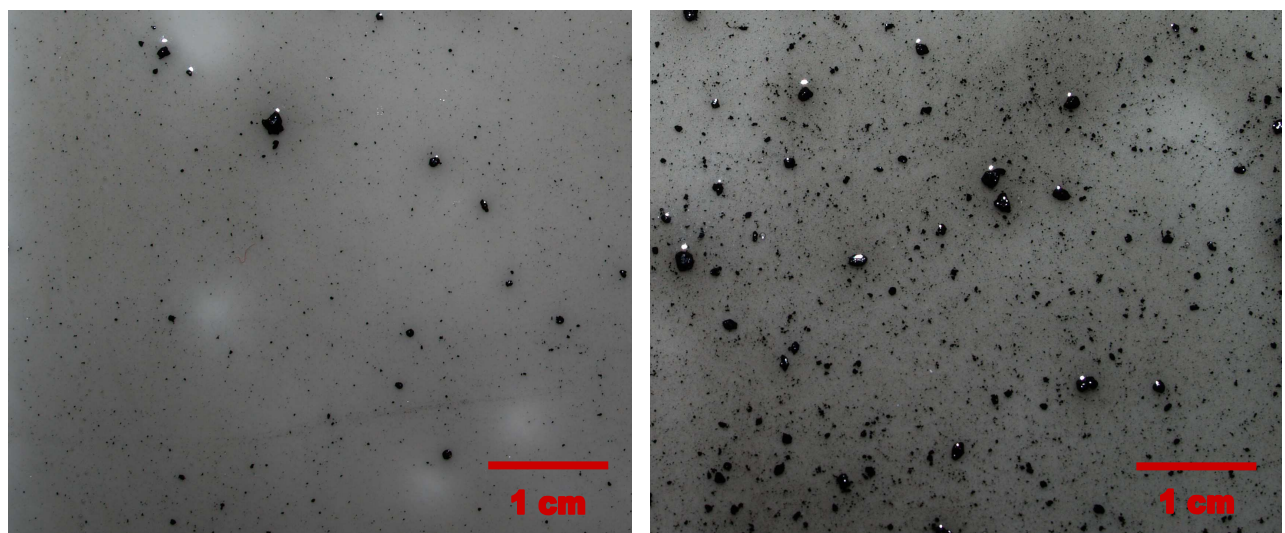
Bei dem verwendeten Carbon Black handelt es sich um feinteilige, hochstrukturierte und gleichzeitig hochporöse Teilchen. Anwendung fand das Printex L6 von EVONIK. Es wurden Massenanteile im Bereich von 1.0 Gew.% bis 5.0 Gew.% in das UP-Harz eingearbeitet (siehe Tab. 32). Der Leitruf lag in den hergestellten Dispersionen homogen verteilt vor, doch führte er zum Anstieg der Viskosität der vorliegenden Harzlösung. Es ist zu erkennen, dass die antistatische Wirkung von 1.0 Gew.% Carbon Black für die Ausrüstung nicht ausreichend ist. Bei niedrigeren Konzentrationen des Additivs liegt es aus Mangel an Teilchen homogen im Polymer verteilt und isoliert voneinander vor. Dies ändert sich ab einer kritischen Konzentration an Carbon Black, die sich zwischen 1.0 Gew.% und 1.5 Gew.% befindet. Die Perkolationschwelle wird überschritten. Dabei steigt die Teilchendichte des Additivs an, wodurch ein Elektronenfluss realisiert werden kann. Bei dieser Betrachtung reduziert sich der spezifische Oberflächenwiderstand allerdings keineswegs proportional zu der zugesetzten

Menge an leitfähigem Additiv, sondern sinkt innerhalb der Perkolationschwelle in einem engen Konzentrationsbereich rapide ab.

Carbon Nanotubes besitzen sowohl eine hervorragende elektrische Leitfähigkeit, als auch gute mechanische Festigkeit und Steifigkeit. Die Modellmischungen mit unfunktionalisierten CNTs der Type NC7000 wurden im Konzentrationsbereich von 0.01 Gew.% bis 0.50 Gew.% hergestellt (siehe Tab. 33). Bei diesem kohlenstoffbasierten Leitfähigkeitsadditiv ist die kritische Konzentration für die Leitfähigkeit schon im Bereich von 0.075 Gew.% bis 0.1 Gew.% erreicht.

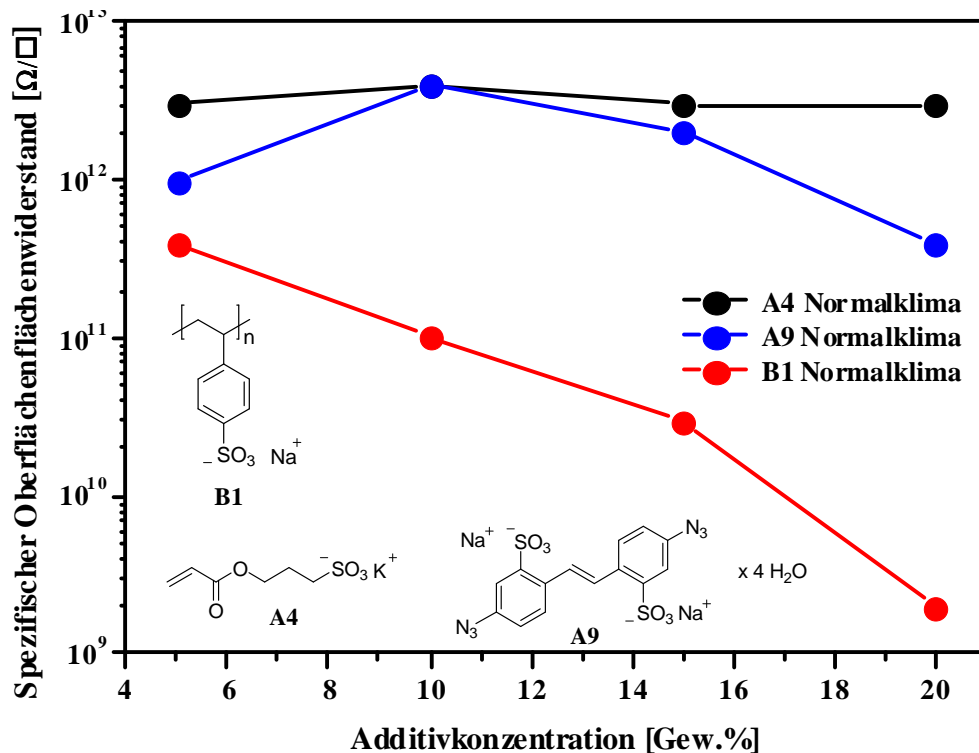
**Tabelle 33:** Antistatische Wirkung von unfunktionalisierten CNTs im UP-Harz der SMC-Rezeptur in Abhängigkeit von der Konzentration

Additivkonzentration NC7000 im UP-Harz [Gew.%]	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Normalklima*)
UP-Harz ohne Additiv	$6 \cdot 10^{11}$
0.01	$6 \cdot 10^{12}$
0.05	$4 \cdot 10^{11}$
0.075	$5 \cdot 10^{11}$
0.10	$6 \cdot 10^5$
0.50	$3 \cdot 10^4$



**Abb. 79:** Agglomeratbildung im UP-Harz der SMC-Rezeptur bei unterschiedlichen Füllgraden an CNT, links: 0.05 Gew.%, rechts: 0.10 Gew.%

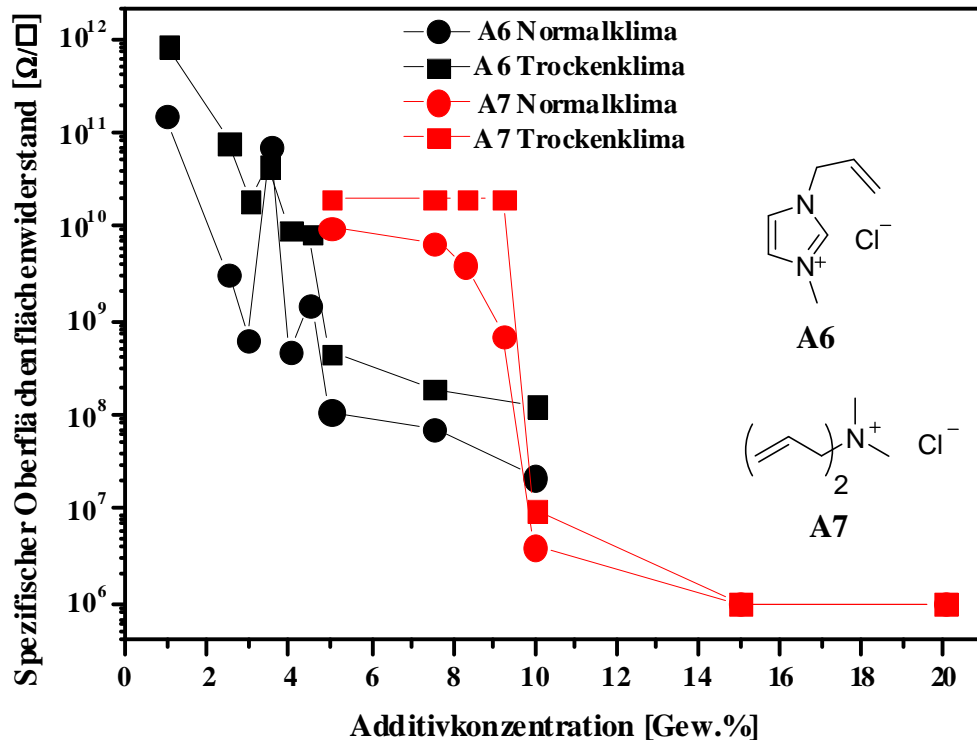
Mit Erhöhung der Konzentration an CNT war eine verstärkte Agglomeratbildung zu beobachten. Diese Probleme der Dispergierung resultieren aus starken van-der-Waals-Kräften und Verschlaufungen. Es ist anzunehmen, dass bei der Verwendung von OH- bzw. COOH-funktionalisierten CNTs die Agglomeration abnimmt, da die Anziehung durch van-der-Waals-Kräfte geschwächt wird. Allerdings sind die Kosten für funktionalisierte Kohlenstoffnanoröhren deutlich höher.



**Abb. 80:** Perkolationskurven der Additive A4, A9 und B1 in Abhängigkeit von der Additivkonzentration im UP-Harz der SMC-Rezeptur (Messwerte aus [24])

Beim Vergleich der Wirkungsweise der zwei Leitfähigkeitsadditive an Hand der bestimmten spezifischen Oberflächenwiderstände stellte sich heraus, dass für die antistatische Ausrüstung eine deutlich geringere Menge an CNT (ca. nur ein Zehntel) notwendig ist, als an Carbon Black. Die Ursache liegt in der Struktur der beiden Leitfähigkeitadditive begründet. Für den Transport von Elektronen durch das gesamte betrachtete Bauteil, muss sich ein durchziehendes Füllstoffnetzwerk aufbauen können. Carbon Nanotubes haben ein höheres Aspektverhältnis (Länge/Durchmesser) als Leitruß, wodurch schon bei einem geringeren Füllgrad ein Perkolationsnetzwerk im Polymer aufgebaut werden kann. Natürlich stellt der höhere Preis der CNTs einen Nachteil dar. Neue Herstellungstechnologien haben aber in den letzten Jahren schon zu einer deutlichen Preissenkung geführt.

Die Favoriten der kommerziellen ionischen Verbindungen mit enthaltenen ungesättigten Einheiten **A4**, **A6**, **A7**, **A9** und **B1** wurden nachfolgend Perkulationsuntersuchungen im UP-Harz der verwendeten SMC-Rezeptur unterzogen.<sup>[24]</sup>



**Abb. 81:** Perkulationskurven der Additive **A6** und **A7** in Abhängigkeit von der Additivkonzentration im UP-Harz der SMC-Rezeptur (Messwerte aus [24])

Im Falle von **B2** gab es Probleme bei der Homogenisierung, weshalb diese Substanz nicht in die weiteren Untersuchungen zur Bulk-ausrüstung einbezogen wurde.

Die Additive **A4** und **B1** zeigen bis zu einer Additivkonzentration von 20 Gew.% keine Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes. Eine Abhängigkeit des spezifischen Oberflächenwiderstandes von der Konditionierung ist nicht zu erkennen (Abb. 80).

Bei dem Additiv **A9** verringert sich der spezifische Oberflächenwiderstand erst ab einer Additivkonzentration von 20 Gew.% auf die für eine Pulverlackierung benötigte Größenordnung von etwa  $10^9 \Omega/\square$  (Abb. 80). Es ist eine minimale Abhängigkeit von der vorhandenen Feuchtigkeit zu verzeichnen, denn die Werte der Normalklimakonditionierung sind im Vergleich zum Trockenklima etwas geringer.

Die geringe Eignung dieser drei Verbindungen als Antistatikadditive ist darauf zurückzuführen, dass diese sich nicht homogen verteilt in das reine UP-Harz einarbeiten lassen, sondern Agglomerate ausbilden. So ist die Ausbildung eines Perkulationsnetzwerkes

im ungesättigten Polyesterharz nicht möglich bzw. es sind sehr hohe Additivkonzentrationen für eine Antistatikausrüstung notwendig.

Die monomeren ionischen Additive **A6** und **A7** lassen sich dagegen homogen einarbeiten. Das Additiv **A6** löst sich bei der Einbringung komplett im UP-Harz auf. Vom **A7** sind dagegen vereinzelte Kristalle im gehärteten UP-Harz sichtbar, aber eine Agglomeratbildung konnte nicht beobachtet werden. Die Ergebnisse der Perkolationsuntersuchungen dieser zwei Verbindungen sind in Abbildung 81 grafisch dargestellt. Beiden Additiven konnte eine antistatische Wirksamkeit innerhalb des UP-Harzes der SMC-Rezeptur nachgewiesen werden. Wie zu erwarten, ergeben sich dabei im Normalklima niedrigere Oberflächenwiderstände als im Trockenklima.

Bei **A6** konnte im Normalklima eine eindeutige Absenkung ab 4.5 Gew.% in den Bereich von  $10^9 \Omega/\square$  verzeichnet werden. Es ist anzunehmen, dass auch eine geringere Menge an **A6** dafür ausreichend wäre, aber auf Grund der schwankenden Werte war dazu keine konkretere Aussage zu treffen. Unter Verwendung von **A7** war es möglich eine Perkolationsschwelle zu ermitteln. Ab ca. 8 Gew.% wurde der spezifische Oberflächenwiderstand in den angestrebten Bereich verringert.

**Tabelle 34:** Anteilige Einarbeitung von **EL3** in das UP-Harz der SMC-Rezeptur

Additivkonzentration im UP-Harz [Gew.%] 	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Trockenklima*)	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Normalklima*)
UP-Harz ohne Additiv	$1 \cdot 10^{12}$	$6 \cdot 10^{11}$
5	$9 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$
10	$7 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^9$
15	$5 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^9$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

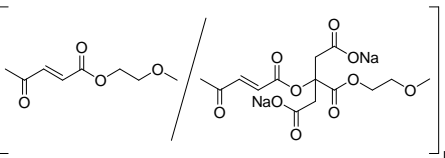
Die durch polymeranaloge Reaktionen am UP-Harz der verwendeten SMC-Rezeptur erhaltenen Additive **EL3** und **EL4** wurden hinsichtlich ihrer antistatischen Wirksamkeit ebenfalls in der Bulk-Ausrüstung getestet, wobei sie jeweils mit unterschiedlichen Konzentrationen in das UP-Harz der SMC-Rezeptur integriert wurden. Die erhaltenen spezifischen Oberflächenwiderstände für **EL3** nach der Klimatisierung unter Normalklima-



nur geringe Zusätze von maximal 5 Gew.% ausreichend sind. Ein weiterer Pluspunkt des Additivs ist die homogene Verteilung im UP-Harz der SMC-Rezeptur auch noch nach mindestens 24 h.

Weiterhin wurde das Perkulationsverhalten der durch Polymeraufbaureaktionen unter Verwendung antistatisch wirksamer Monomere erhaltenen ungesättigten Polyester untersucht.

**Tabelle 35:** Anteilige Einarbeitung von **UP-2-6** in das UP-Harz der SMC-Rezeptur

<b>Additivkonzentration [Gew.%]</b> 	<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand [Ω/□] (Trockenklima*)</b>	<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand [Ω/□] (Normalklima*)</b>
2	$5 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{10}$
3	$1 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{10}$
4	$1 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{10}$
5	$5 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^9$
10	$2 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^9$
15	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^9$
20	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^9$
25	$1 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^8$
30	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^8$

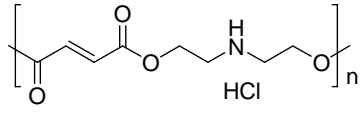
(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

Der spezifische Oberflächenwiderstand der Bulkphase konnte durch die Einbringung von **UP-2-6** unter Trockenklimabedingungen bis zu einer Additivkonzentration von 30 Gew.% nicht erfolgreich abgesenkt werden. Im Normalklima sind zwischen 5 bis 10 Gew.% des ungesättigten Polyesters für eine antistatische Ausrüstung mit dem Ziel der (Pulver-)Lackierung erforderlich (Tab. 35).

Bei dem Antistatikadditiv **UP-3-3** ist dagegen die Perkolationsschwelle sowohl bei Trocken- als auch bei Normalklima schon bei niedrigen Additivkonzentrationen erreicht. Im Trockenklima werden zwischen 5 – 10 Gew.% und im Normalklima zwischen 3 – 4 Gew.% benötigt (Tab. 36).

Das Polykondensat **UP-4-3** ist unter Trockenklimabedingungen für die antistatische Ausrüstung von SMC ungeeignet, da mindestens 20 Gew.% in das UP-Harz der SMC-Rezeptur eingebracht werden müssen. Im Normalklima findet ab 5 – 10 Gew.% die Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes in den Bereich statt, bei dem eine (Pulver-)Lackapplikation durchführbar ist. Vergleichend zum Copolymer **UP-4-3** wurde von dem äquivalenten Polymer **UP-9** auch eine Perkulationsreihe angefertigt. Der spezifische Oberflächenwiderstand des UP-Harzes der SMC-Rezeptur konnte durch die Einmischung von **UP-9** unter Trockenklimabedingungen bis zu einer Additivkonzentration von 30 Gew.% nicht erfolgreich abgesenkt werden. Im Normalklima sind dagegen wie bei dem Kondensat **UP-4-3** ebenfalls 5 - 10 Gew.% erforderlich.

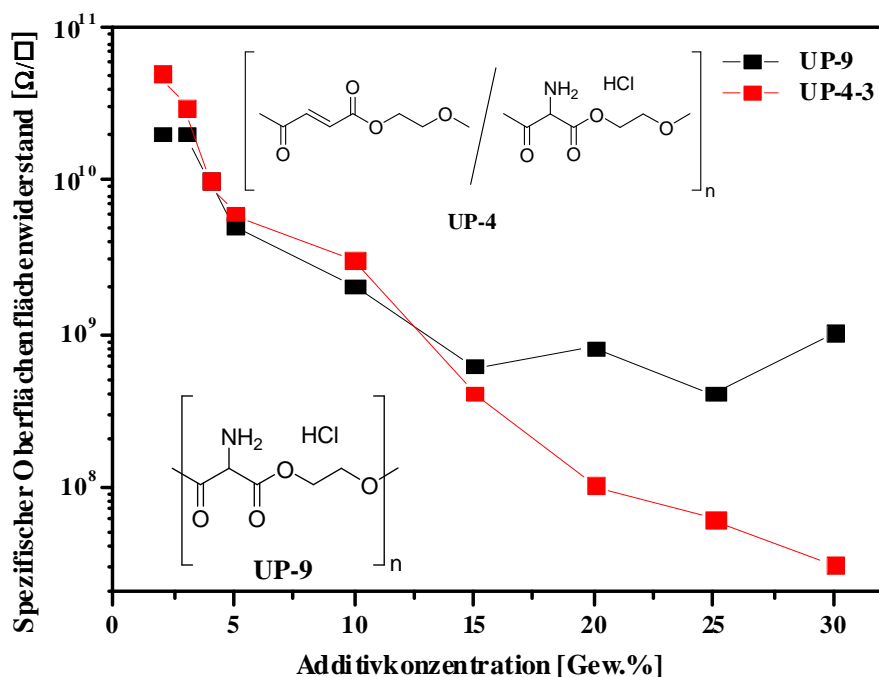
**Tabelle 36:** Anteilige Einarbeitung von **UP-3-3** in das UP-Harz der SMC-Rezeptur

Additivkonzentration [Gew.%] 	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Trockenklima*)	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Normalklima*)
2	$6 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$
3	$3 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^9$
4	$1 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^9$
5	$7 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^8$
10	$5 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^7$
15	$2 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^7$
20	$4 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^7$
25	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^7$
30	$3 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^6$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

In Abbildung 83 sind die Perkulationsreihen des Copolymers **UP-4-3** und des Polymers **UP-9** unter Normalklimabedingungen dargestellt. Die Kurven der beiden Kondensate verlaufen bis zu einer Additivkonzentration von 15 Gew.% etwa gleich mit annähernd linearem Charakter. Beim Polymer **UP-9** ist danach trotz steigender Additivkonzentration kein signifikantes weiteres Absinken des spezifischen Oberflächenwiderstandes zu verzeichnen. Die Perkulationskurve des Copolymers **UP-4-3** setzt sich dagegen weiterhin nahezu linear fort.





**Abb. 83:** Perkulationskurven des Copolymers **UP-4-3** und des Polymers **UP-9** in Abhängigkeit von der Additivkonzentration unter Normalklimabedingungen in dem UP-Harz der SMC-Rezeptur

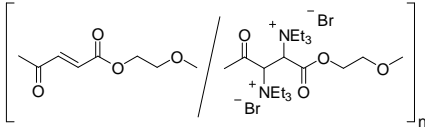
**Tabelle 37:** Anteilige Einarbeitung von **UP-5-3** in das UP-Harz der SMC-Rezeptur

Additivkonzentration [Gew. %]	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Trockenklima*)	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Normalklima*)
2	$9 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$
3	$4 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^9$
4	$2 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^9$
5	$1 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^9$
10	$5 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^9$
15	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^9$
20	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^8$
25	$6 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^8$
30	$1 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

Bei der Integration des Antistatikadditivs **UP-5-3** und **UP-6-2** in das UP-Harz der SMC-Rezeptur konnte der spezifische Oberflächenwiderstand erfolgreich abgesenkt werden (Tab. 37 und 38). Mit zunehmender Additivkonzentration nimmt die Abhängigkeit des spezifischen Oberflächenwiderstandes von der vorliegenden Feuchtigkeit ab, d.h. die Differenz zwischen Normalklima und Trockenklima wird kleiner. Unter Normalklimabedingungen müssen 3 - 4 Gew.% und unter Trockenklimabedingungen ca. 15 Gew.% **UP-5-3** eingemischt werden. Bei dem Additiv **UP-6** sind 5 - 10 Gew.% unter Trockenklimabedingungen und etwa 5 Gew.% unter Normalklimabedingungen notwendig.

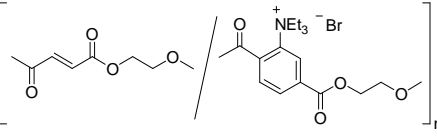
**Tabelle 38:** Anteilige Einarbeitung von **UP-6-2** in das UP-Harz der SMC-Rezeptur

Additivkonzentration [Gew.%] 	Spezifischer Oberflächenwiderstand [Ω/□] (Trockenklima*)	Spezifischer Oberflächenwiderstand [Ω/□] (Normalklima*)
2	$1 \cdot 10^{11}$	$4 \cdot 10^{10}$
3	$2 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^9$
4	$4 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^9$
5	$7 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^9$
10	$2 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^9$
15	$2 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^9$
20	$2 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^8$
25	$1 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^8$
30	$9 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^7$

(\*) Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

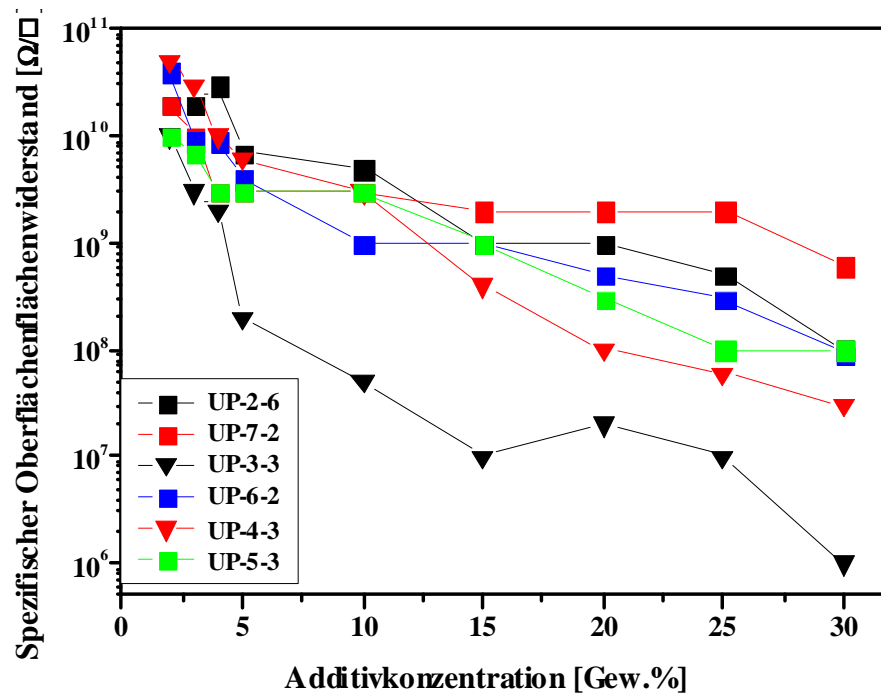
Das Additiv **UP-7-2** zeigt bis zu einer Additivkonzentration von 30 Gew.% keine Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes im Trockenklima. Im Normalklima sinkt der spezifische Oberflächenwiderstand ab 4 Gew.% in den Widerstandsbereich von  $10^9 \Omega/\square$ . Die klimatischen Bedingungen während der (Pulver-)Lackierung sind also technologisch von großer Bedeutung (Tab. 39).

**Tabelle 39:** Anteilige Einarbeitung von **UP-7-2** in das UP-Harz der SMC-Rezeptur

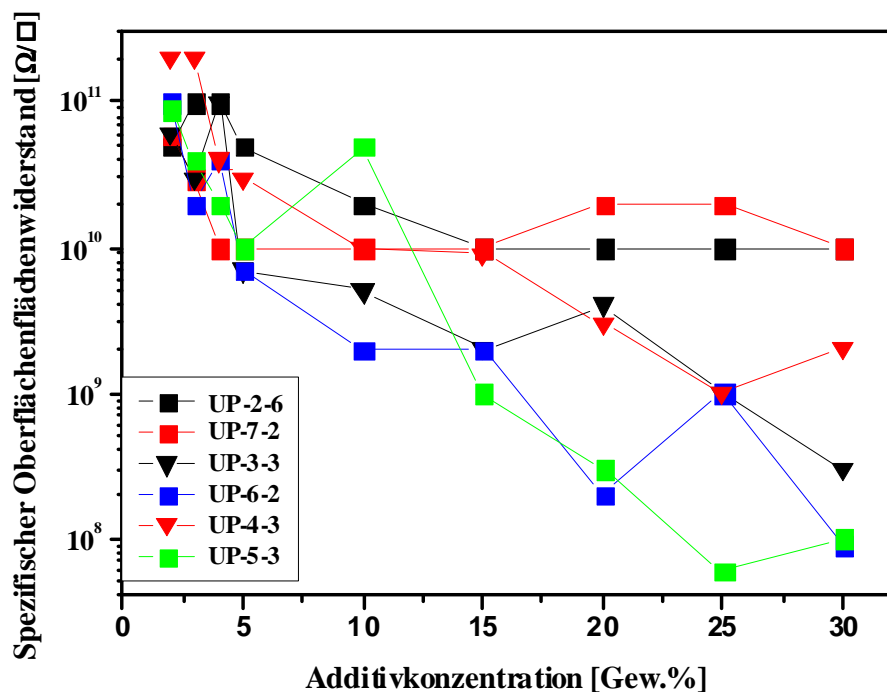
<b>Additivkonzentration [Gew.%]</b> 	<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand [Ω/□] (Trockenklima*)</b>	<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand [Ω/□] (Normalklima*)</b>
2	$6 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{10}$
3	$3 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$
4	$1 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^9$
5	$1 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^9$
10	$1 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^9$
15	$1 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^9$
20	$2 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^9$
25	$2 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^9$
30	$1 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^8$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

Die Perkulationskurven unter Normalklimabedingungen für die Additive **UP-2** – **UP-7** zum Vergleich untereinander sind in Abbildung 84 zusammengestellt. Das Additiv **UP-3-3** hebt sich auf Grund der hervorragenden antistatischen Eigenschaften schon bei sehr kleinen Additivkonzentrationen von 5 Gew.% weit von den anderen ab und befindet sich über dem gesamten Kurvenbereich in etwa parallel auf einem tieferen Niveau zu ihnen. Ab einer Additivkonzentration von 15 Gew.% besitzt **UP-7-2** den höchsten spezifischen Oberflächenwiderstandswert von den getesteten ungesättigten Polyestern. **UP-7-2** ist demnach als Leitfähigkeitsadditiv am schlechtesten geeignet. Die Perkulationskurven von **UP-2-6**, **UP-5-3** und **UP-6-2** unterscheiden sich im Additivkonzentrationsbereich von 15 - 30 Gew.% nur minimal voneinander, besitzen also annähernd die gleiche elektrostatische Fähigkeit. Die Kurve des Polyelektrolyten **UP-4-3** verläuft ab 15 Gew.% zu dieser Schar parallel bei niedrigeren spezifischen Oberflächenwiderständen.



**Abb. 84:** Perkulationskurven der Additive **UP-2** – **UP-7** in Abhängigkeit von der Additivkonzentration unter Normalklimabedingungen im UP-Harz der SMC-Rezeptur

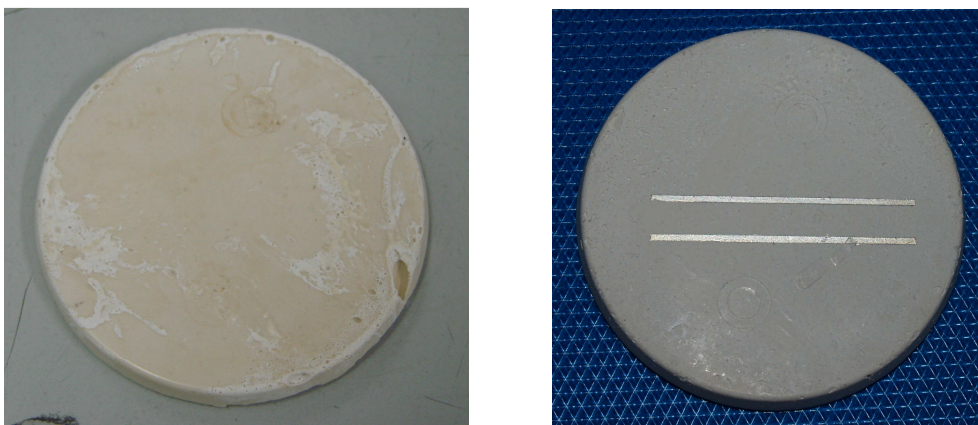


**Abb. 85:** Perkulationskurven der Additive **UP-2** – **UP-7** in Abhängigkeit von der Additivkonzentration unter Trockenklimabedingungen im UP-Harz der SMC-Rezeptur

Unter Trockenklimabedingungen haben die Additive **UP-2-6** und **UP-7-2** die schlechtesten antistatischen Eigenschaften (Abb. 85). Bis zu einer Additivkonzentration von 15 Gew.% sinkt der spezifische Oberflächenwiderstand, danach wird ein Plateau erreicht und im Falle von **UP-7-2** tritt eine geringe Erhöhung ein. Bei Betrachtung der Ergebnisse der restlichen Polykondensate ist zu erkennen, dass der spezifische Oberflächenwiderstand insgesamt über den gesamten Additivbereich sinkt. Beim Vergleich dieser ungesättigten Polyester ist kein Favorit zu erkennen, da der Verlauf der Perkulationskurven stark streut und so durch keine lineare Funktion beschrieben werden kann.

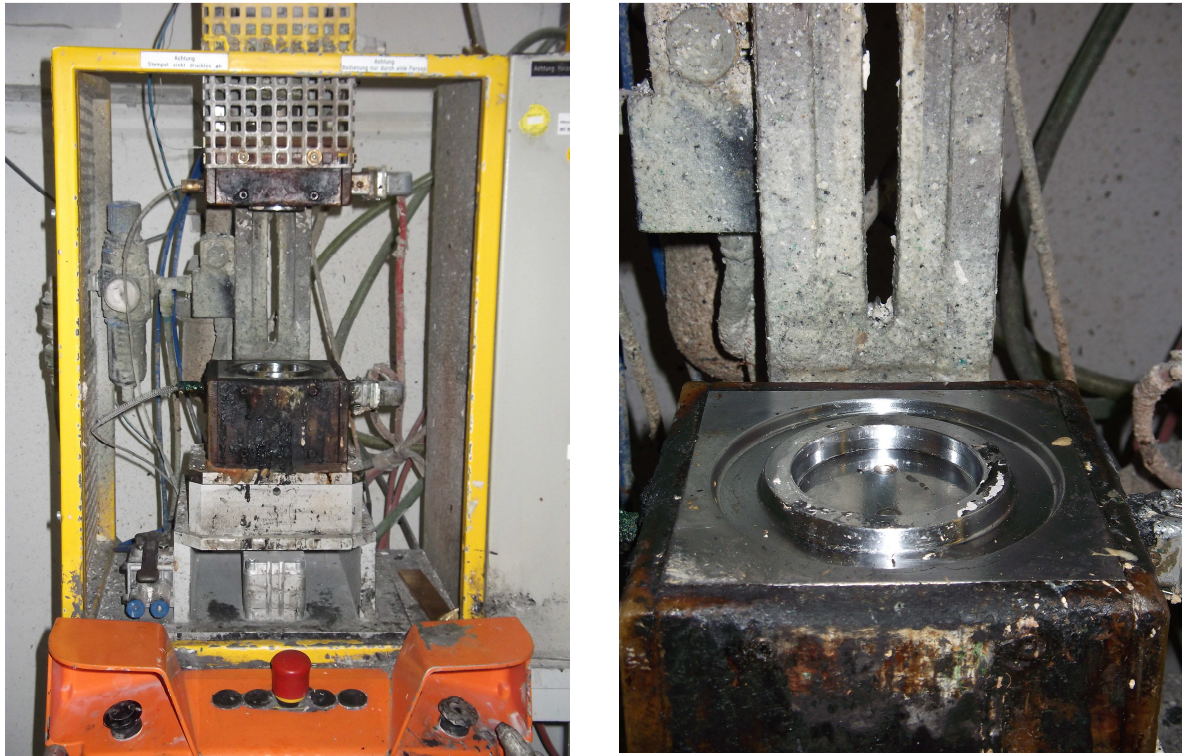
### 8.5.9 PERKOLATIONSUNTERSUCHUNGEN ZUM SPEZIFISCHEN OBERFLÄCHENWIDERSTAND IN EINER VEREINFACHTEN SMC-REZEPTUR / INDUSTRIEVERSUCHE

Um die Eignung der Antistatikadditive für das Material SMC abschätzen zu können, wurden bei der Firma POLYTEC COMPOSITES GERMANY GMBH Perkulationsuntersuchungen in einer vereinfachten SMC-Rezeptur realisiert. Es erfolgte die Herstellung von sogenannten SMC-Reaktivplättchen, mit denen entscheidende Informationen über den Einfluss der Additive im Vergleich zur Ausgangsrezeptur gefunden werden sollen. Bei der industriellen SMC-Halbzeugherstellung werden anschließend an die SMC-Bulkmischung ebenfalls SMC-Reaktivplättchen (Abb. 86) gepresst, um zu überprüfen, ob der Bulk die korrekte Zusammensetzung und damit auch die entsprechende Reaktivität besitzt. Aussagen zur Tauglichkeit sollen zum einen hinsichtlich der antistatischen Fähigkeit und zum anderen bezüglich der Veränderung der Reaktivität des SMC-Bulks getroffen werden.



**Abb. 86:** Aussehen der gefertigten Reaktivplättchen

Der SMC-Bulk bestand aus folgenden Inhaltsstoffen: ungesättigtes Polyesterharz, Initiatoren (TBPEH und TBPEHC), Inhibitoren, Füllstoffe, Trennmittel und thermoplastische Komponenten. Auf die Verwendung von Glasfasern und Eindickmittel wurde verzichtet. Die genaue Zusammensetzung der SMC-Rezeptur ist in Kapitel 11.3 aufgeschlüsselt.



**Abb. 87:** Reaktorpresse der Firma DEREK & KÜPER bei der Firma POLYTEC COMPOSITES GERMANY GMBH

Zu Beginn erfolgte die Herstellung einer kompletten SMC-Bulk-Mischung im großen Maßstab entsprechend der industriell üblichen Vorgehensweise, von welcher dann für die Additivtestung jeweils ein Teil verwendet wurde. So kann davon ausgegangen werden, dass über die gesamte Breite der Additive gleichbleibende Bedingungen geschaffen wurden. Die Additiveinbringung in den SMC-Bulk erfolgte über einen Zeitraum von 10 min mit einem Scherkraftrührer Dispermat<sup>®</sup> R13-EX der Firma VMA-GETZMANN GMBH bei ca. 200 U/min. Anschließend an die Homogenisierung wurden die Temperatur und die Viskosität gemessen. Das Pressen der SMC-Reaktivplättchen wurde bei 140 °C über einen Zeitraum von 140 s mit der Reaktormeterpresse der Firma DEREK & KÜPER realisiert. Die untere Kavität der Reaktorpresse wurde dafür mit ca. 20 g des SMC-Bulks gefüllt und sofort unter den schon genannten Bedingungen gepresst (Abb. 87).

Der mit dem Widerstandsmessgerät PATO 12 der Firma DR. THIEDIG bestimmte absolute Oberflächenwiderstand der erhaltenen Reaktivplättchen wurde bei einem Raumklima von 37% rel. Luftfeuchte und 22 °C gemessen, was etwa dem Trockenklima entspricht.

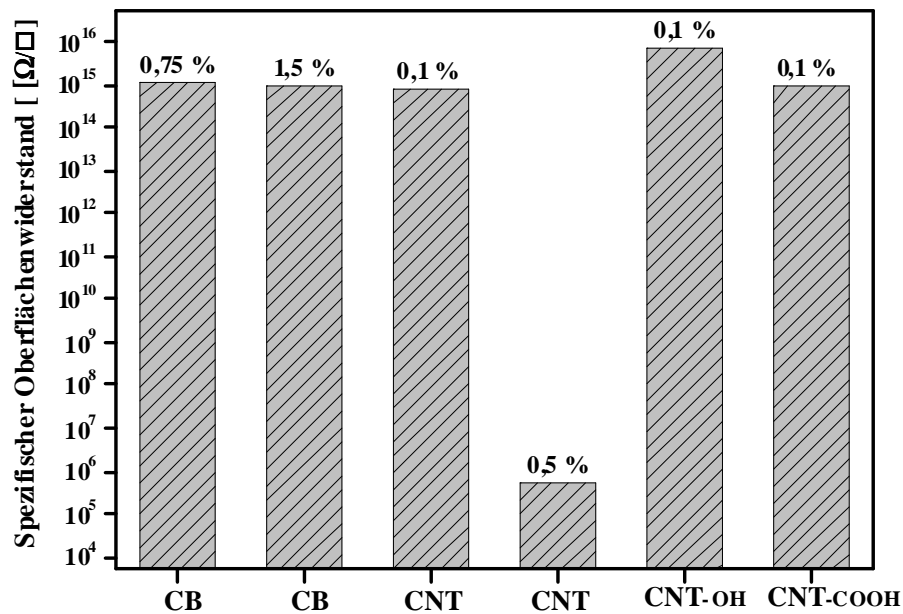
Als Alternative zu den Polymeradditiven wurde die Wirksamkeit von Carbon Black (CB) sowie von unmodifizierten und modifizierten Kohlenstoffnanoröhren (CNT / CNT<sub>OH</sub> bzw. CNT<sub>COOH</sub>) in der SMC-Matrix untersucht (Abb. 88).<sup>[24]</sup> Es wurden die modifizierten CNTs (CNT<sub>OH</sub>, CNT<sub>COOH</sub>) in die Betrachtung an diesem Punkt mit einbezogen, da auf Grund der Hydroxyl- und Carboxylfunktionalitäten ein Einfluss auf die Eindickreaktion zu erwarten ist. Bei der Herstellung von Reaktivplättchen mit 0.75 Gew.% und 1.5 Gew.% Carbon Black konnte keine nennenswerte Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes verzeichnet werden. Die Perkolationsschwelle liegt also bei der Einarbeitung in einer vereinfachten SMC-Rezeptur bei einer höheren Additivkonzentration als im reinen UP-Harz (weniger als 1.5 Gew.%). Zusätzlich wird die Verarbeitung schon bei diesen niedrigen Konzentrationen durch einen starken Anstieg der Viskosität und durch Verklebungen am Presswerkzeug erschwert, dies macht einen industriellen Einsatz unmöglich.

Bei der Verwendung aller CNT-Arten war trotz Dispergierung eine Agglomeratbildung zu beobachten. Vor allem bei den modifizierten Kohlenstoffnanoröhren CNT<sub>COOH</sub> ist diese Neigung stark ausgeprägt. Es ist anzunehmen, dass dies durch die Herstellung bedingt ist. An die Modifizierung und folgende Reinigung schließen sich jeweils Mahlvorgänge an, bei denen die CNTs eine Längenkürzung erfahren und komprimiert werden. Daraus resultiert eine erschwerte Dispergierung der Kohlenstoffnanoröhren.

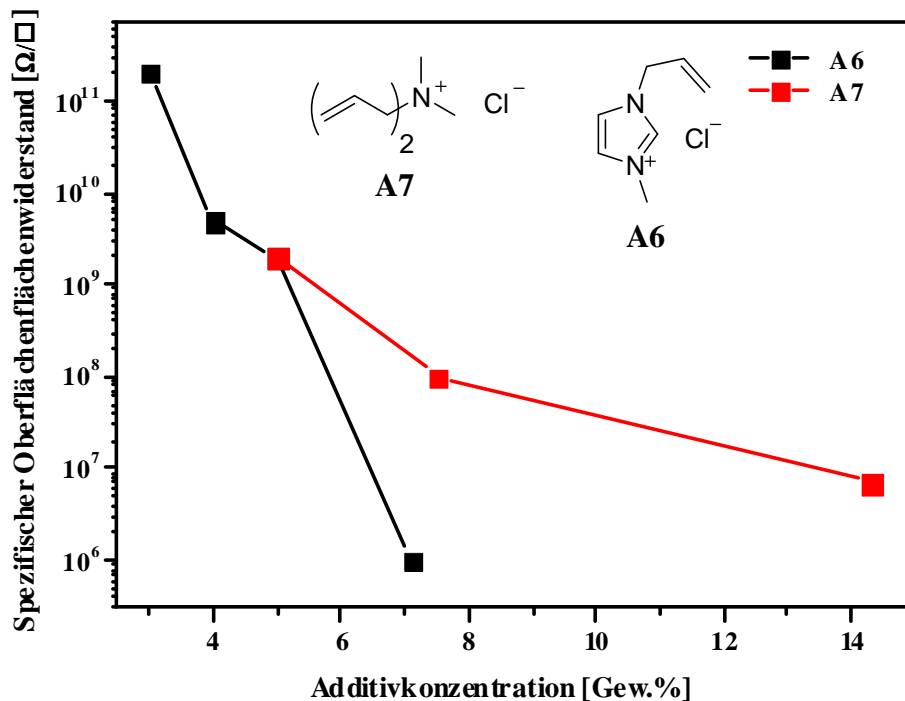
Anders als bei der Untersuchung im reinen UP-Harz der SMC-Rezeptur, wo der Widerstand schon bei Einmischung von 0.1 Gew.% CNT in einen Bereich von  $10^5 \Omega/\square$  verringert werden konnte, führte der Einsatz von 0.1 Gew.% zu keiner nennenswerten Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes (Abb. 88). Bei allen 3 CNT-Typen lagen die erhaltenen spezifischen Oberflächenwiderstände im gleichen Wertebereich. Eine Absenkung des Widerstandes wurde nicht erzielt. Ebenso konnten zwischen den 3 CNT-Typen keine Unterschiede auf den Einfluss der resultierenden Bulk-Viskosität festgestellt werden. Erst mit der Integration von 0.5 Gew.% unmodifizierten CNTs in den SMC-Bulk war ein starkes Absinken des Widerstandes zu verzeichnen. Der erhaltene Wert entsprach etwa dem mit 0.1 Gew.% unmodifizierten CNT im reinem UP-Harz der SMC-Rezeptur. Dabei war ein Anstieg der Viskosität des SMC-Bulks zu verzeichnen, doch trotzdem konnten daraus ohne



Einschränkungen SMC-Prüfkörper gefertigt werden. Die Perkolationsgrenzen müssten also für das Material SMC neu ermittelt werden.



**Abb. 88:** Spezifischer Oberflächenwiderstand der Reaktivplättchen in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge CB, CNT bzw. modifizierten CNT (Messwerte aus [24])

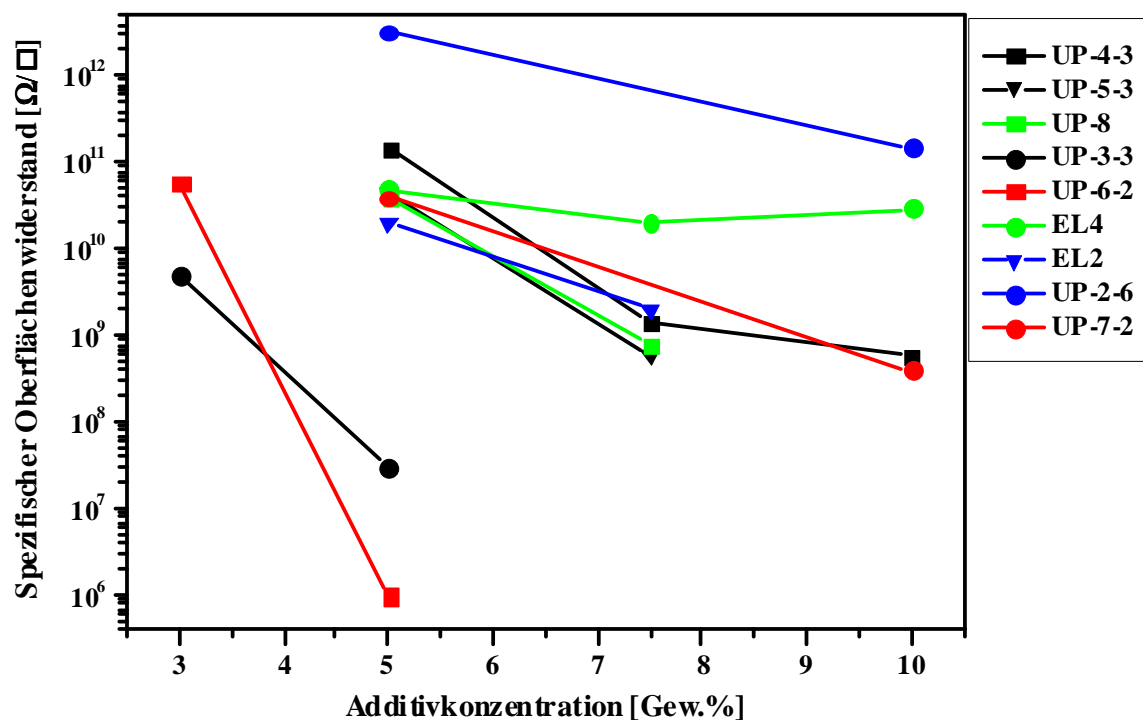


**Abb. 89:** Spezifischer Oberflächenwiderstand der Reaktivplättchen in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge A6 und A7 (Messwerte aus [24])



Mit den monomeren, kommerziellen organischen Additiven **A6** und **A7** sind ebenfalls Reaktivplättchen mit einer vereinfachten SMC-Rezeptur zur Untersuchung ihrer antistatischen Eigenschaften realisiert worden.<sup>[24]</sup> Bei der Einbringung von ca. 5 Gew.% des Additives **A6** oder **A7** konnte der spezifische Oberflächenwiderstand erfolgreich in den Bereich von  $10^9 \Omega/\square$  abgesenkt werden (Anhang 9), doch eine Perkulationsgrenze ist aus der jeweiligen Kurve nicht ablesbar (Abb. 89).

In Abbildung 90 sind die Ergebnisse der Bulkeinmischungen in einer vereinfachten SMC-Rezeptur mit den durch polymeranaloge Reaktionen hergestellten ungesättigten Polyestern und der durch Polymeraufbaureaktionen erhaltenen ungesättigten Polyester zusammengestellt.



**Abb. 90:** Spezifischer Oberflächenwiderstand der SMC-Reaktivplättchen mit geladenen ungesättigten Polyestern in Abhängigkeit von der Additivkonzentration

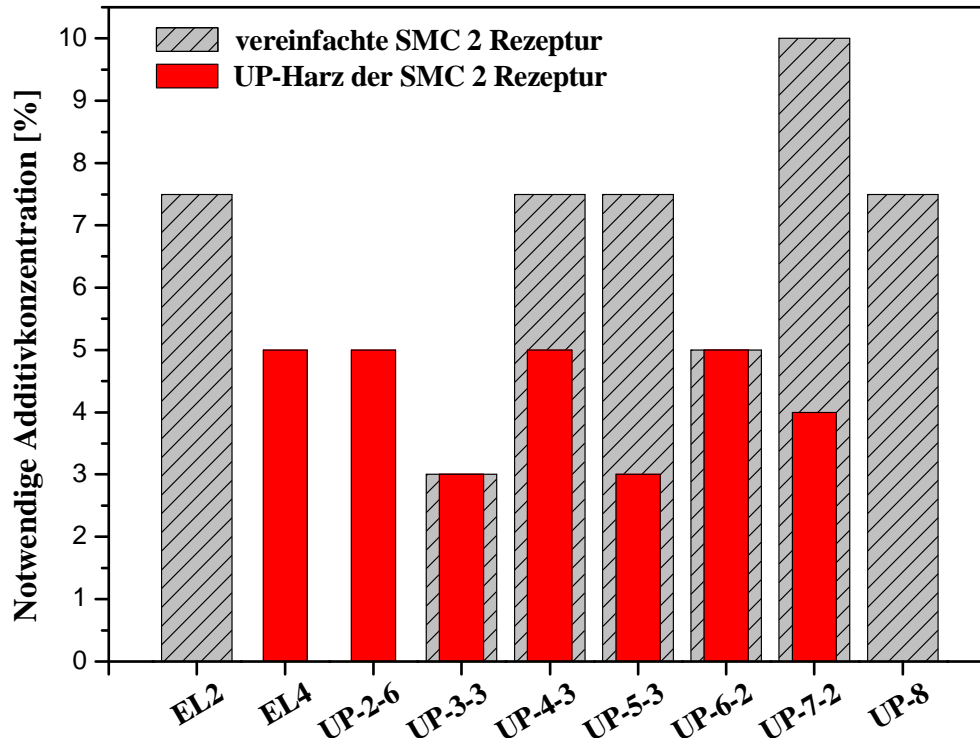
Ab einer Additivkonzentration von 7.5 Gew.% kann **EL2** den spezifischen Oberflächenwiderstand zielführend absenken. Im Gegensatz dazu ist **EL4** im SMC-Material hinsichtlich seiner antistatischen Fähigkeit ungeeignet, denn auch 10 Gew.% Additiv konnten den spezifischen Oberflächenwiderstand nicht in den benötigten Bereich verringern (Abb. 90). In Reinsubstanz wies dagegen das Additiv **EL4** mit  $10^5 \Omega/\square$  deutlich niedrigere

Oberflächenwiderstände als **EL2** mit  $10^7 \Omega/\square$  auf. Bei den durchgeführten Vorversuchen mit dem Additiv **EL4** im UP-Harz der SMC-Rezeptur konnte im Normalklima bereits eine Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes auf  $10^9 \Omega/\square$  mit weniger als 5 Gew.% erzielt werden, während sich dieses Additiv im Mehrkomponentensystem SMC komplett anders verhält und keine Absenkung in den erforderlichen Widerstandsbereich möglich ist.

Mit dem Additiv **UP-2-6** erfolgte bis zu einem Massenanteil von 10 Gew.% keine ausreichende Erniedrigung des Widerstandswertes. Die Prüfung von **UP-9** konnte nicht realisiert werden, da der hohe Viskositätsanstieg zu einem nicht mehr verarbeitbaren SMC-Bulk führte. Diese beiden Antistatika sind also für das Material SMC nicht geeignet. Mit Hilfe der anderen Leitfähigkeitsadditive war eine Oberflächenwiderstandserniedrigung bei der Verwendung von maximal 10 Gew.% erzielt worden. In Abbildung 90 sind die Werte der erhaltenen Oberflächenwiderstände grafisch veranschaulicht. Von den Kondensaten **UP-3-3** und **UP-6-2** müssen lediglich maximal 5 Gew.% eingebracht werden, um in einen Widerstandsbereich von  $10^9 \Omega/\square$  zu gelangen. Da die restlichen polymeren Additive im Diagramm annähernd den gleichen Verlauf aufzeigen, besitzen sie etwa gleiche Fähigkeiten für eine zielführende Antistatikausrüstung. Um die erforderlichen Widerstände umzusetzen, werden ~ 7.5 Gew.% Additivzusatz benötigt.

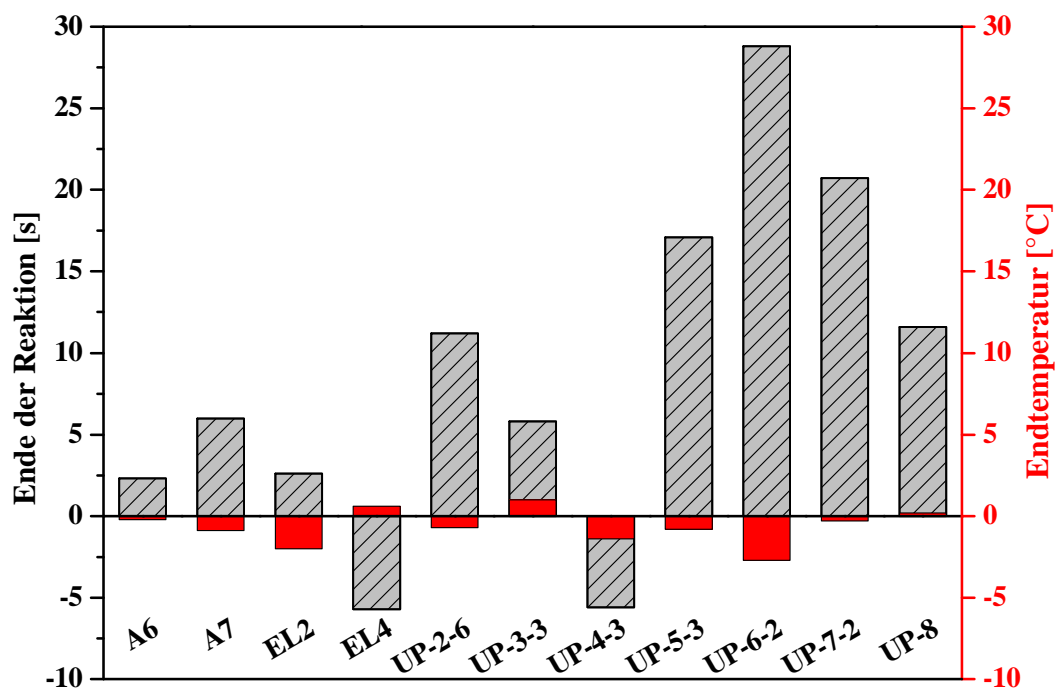
Vergleicht man die Additive hinsichtlich ihrer antistatischen Wirksamkeit in Bezug auf ihre Struktur, lassen sich keine definierten Abhängigkeiten erkennen. Das Additiv **UP-2-6** weist nur eine sehr geringe antistatische Ableitfähigkeit innerhalb des Materials SMC auf. Bei diesem Additiv handelt es sich dabei um den einzigen anionischen Elektrolyten. Ob dies im Zusammenhang mit der geringen Wirksamkeit steht, kann nicht beurteilt werden, dafür müssten weitere anionische Elektrolyten untersucht werden. Der ungesättigte Polyester **UP-6-2** zeigt im SMC-Bulk die beste antistatische Wirksamkeit, da er pro Molekül zwei ionische Gruppen trägt. Ebenso besitzt SMC mit dem Homopolyester **UP-3-3** niedrigere Oberflächenwiderstände als mit dem äquivalenten Copolyester **UP-8** bei gleicher Additivkonzentration. Diese Phänomene lassen sich mit der Perkolations-theorie begründen. Bei beiden Antistatikadditiven (**UP-3-3**, **UP-6-2**) kann das Perkolationsnetzwerk für den Transport der Ladungen aufgrund der größeren Dichte der Netzwerkpunkte besser aufgebaut werden. Eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom vorhandenen Gegenion des Elektrolyten ist nicht zu erkennen, denn sowohl **UP-3-3** mit dem Gegenion Chlorid als auch **UP-6-2** mit dem Gegenion Bromid zeigen hervorragende antistatische Eigenschaften.

Vergleicht man die Perkolationsschwellen der Additive in den zwei unterschiedlichen Matrices UP-Harz und vereinfachte SMC-Rezeptur miteinander, ist keine systematische Abhängigkeit zu erkennen (Abb. 91). Je nach Additiv treten verschiedene Phänomäne auf. Da die vereinfachte SMC-Rezeptur einen sehr hohen Füllstoffanteil besitzt, müsste erwartungsgemäß die benötigte Additivkonzentration größer sein, als im reinen UP-Harz der SMC-Rezeptur. Während von den polymeren Additiven **UP-2-6** und **EL4** im UP-Harz der SMC-Rezeptur 5 Gew.% ausreichend sind, kann in einer vereinfachten SMC-Rezeptur bis zu einem Gehalt von 10 Gew.% keine Absenkung verwirklicht werden. Es müsste also viel mehr Additiv zugesetzt werden, wobei man dann in diesem Fall die Rezeptur stark verändern würde und man bei diesen hohen Konzentrationen nicht mehr von einem Additiv sprechen kann. Von den Polykondensaten **UP-4-3**, **UP-5-3** und **UP-7-2** muss ebenfalls in der SMC-Rezeptur eine größere Additivkonzentration eingesetzt werden, aber zielführend sind je nach Additiv schon Massenanteile zwischen 7.5 und 10 Gew.%. Ein anderer Fall liegt bei den Additiven **UP-3-3** und **UP-6-2** vor. Die jeweilige Perkulationsgrenze im reinen UP-Harz entspricht auch der in der vereinfachten SMC-Rezeptur.



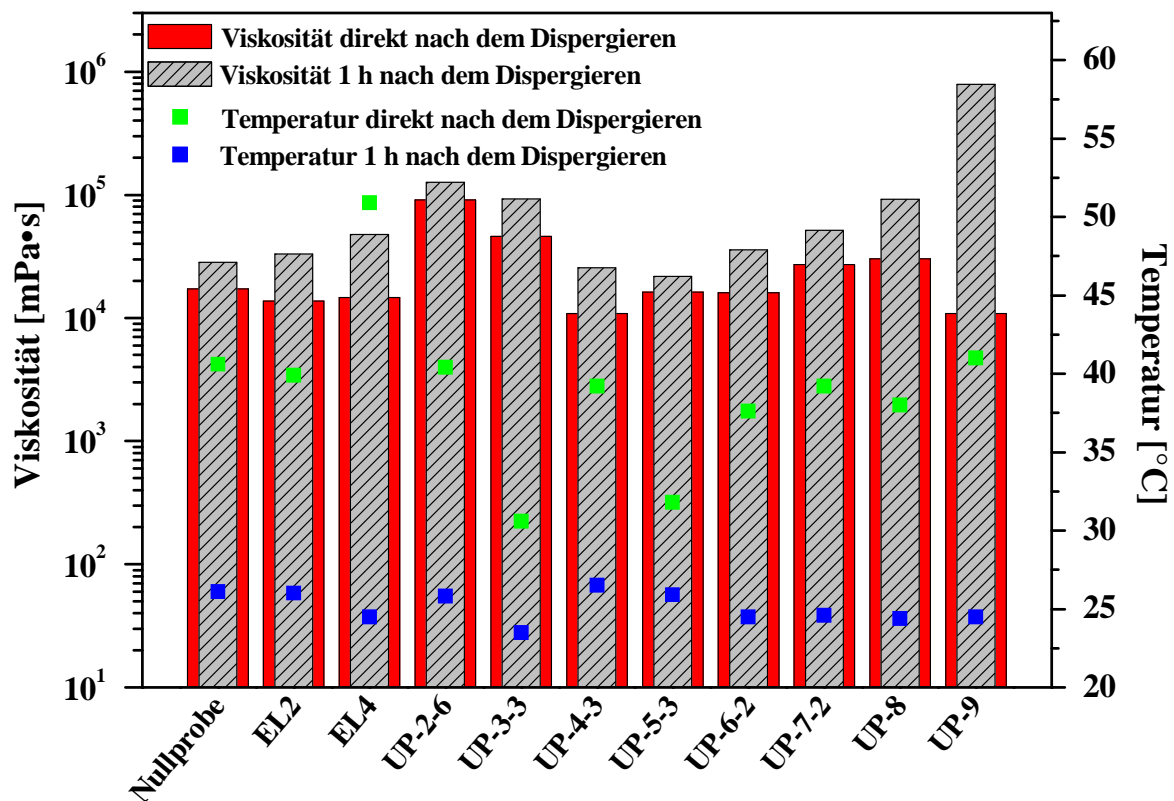
**Abb. 91:** Vergleich der Perkolationsschwellen im ungesättigten UP-Harz der SMC-Rezeptur und in einer vereinfachten SMC-Rezeptur

Durch die Herstellung der Reaktivplättchen erhält man nicht nur eine Aussage bezüglich der benötigten Additivkonzentration zur antistatischen Ausrüstung, sondern auch über die Reaktivität des additvierten SMC-Bulks. In Abbildung 92 sind die gemessenen kalorischen Daten für die Additivkonzentration von jeweils 5 Gew.% zusammengestellt. Dargestellt sind jeweils die Differenzwerte zur unadditvierten SMC-Rezeptur. So erhält man Aussagen über das Zeitfenster bis die Vernetzung der Reaktion startet. Da der SMC-Bulk während der industriellen Fertigung in der Presse zum idealen Ausfüllen der Werkzeugform über einen definierten Zeitraum fließfähig bleiben muss, geben die Reaktivitätsdaten als ein weiteres Kriterium Auskunft über die Eignung der Antistatika. In der Illustration ist zu erkennen, dass lediglich die polymeren Additive **EL4** und **UP-4-3** eine um ca. 5 s kürzere Reaktionszeit aufweisen. Dies könnte zu einer ungleichmäßigen Füllung des Presswerkzeuges führen. Längere Reaktionszeiten, wie im Falle der anderen Additive, sind dagegen möglich, das SMC-Prepreg hatte Zeit sich im Werkzeug zu verteilen. Allerdings müssen die Presszeiten bei einem Anstieg der Reaktionszeit verlängert werden, um eine unvollständige Aushärtung des SMC-Materials zu verhindern. Vor allem die Additive **UP-2-6**, **UP-5-3**, **UP-6-2**, **UP-7-2** und **UP-8** würde dies betreffen. Die Endtemperaturen der additvierten SMC-Bulkphase weichen dagegen während es Pressens maximal um ca. 3 K ab und stellen deshalb kein Problem dar.

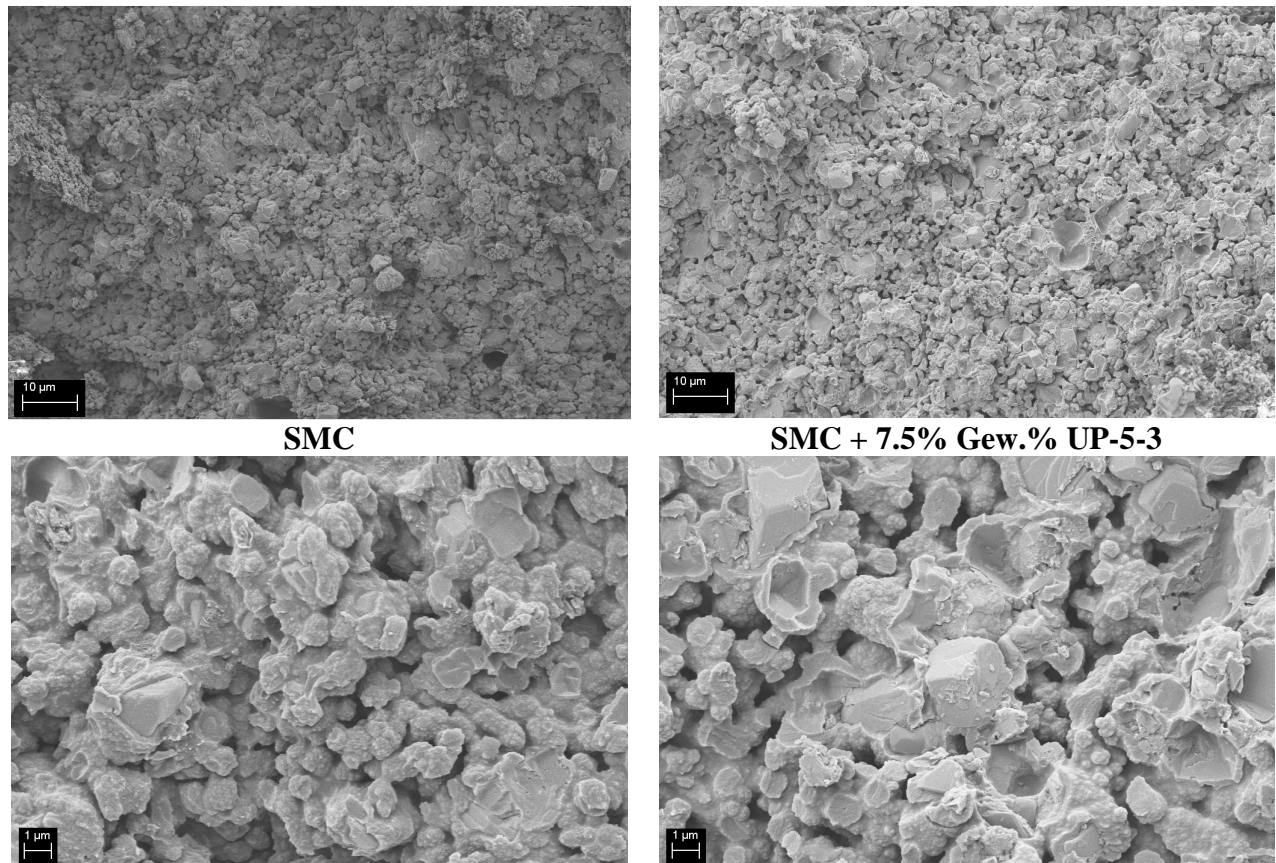


**Abb. 92:** Reaktivität der mit 5 Gew.% additvierten SMC-Reaktivplättchen als Differenz zum unadditvierten SMC

Ebenfalls von großer Bedeutung ist die Viskosität des SMC-Bulks. Dieser wird in einem großen Kessel gemischt. Für die anschließende Fertigung der SMC-Prepregs wird dieser kontinuierlich mit Hilfe von Pumpen aus dem Kessel in den Rakelkasten befördert und dann auf eine Trägerfolie appliziert. Der SMC-Bulk muss also über einen längeren Zeitraum eine Viskosität besitzen, die sich mit einer Pumpe handhaben lässt. Ein starker Viskositätsanstieg würde also zu Problemen während der Halbzeug-Fertigung führen. Zur Beurteilung der Auswirkung der Additive auf das rheologische Verhalten, wurden die hergestellten SMC-Bulks mit 5 Gew.% Additiv 1 h bei Raumtemperatur belassen und dann nochmals die Viskosität bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 93 zusammengestellt. Für die kommerziellen Leitfähigkeitsadditive CNT und CB können keine Werte angegeben werden, da aufgrund des großen Viskositätsanstieges nach 1 h keine Viskositätsbestimmung mit der gleichen Spindel möglich war. Bei der Verwendung von einem Großteil der Additive findet ein Viskositätsanstieg statt. Eine industrielle Nutzung in der SMC-Rezeptur ist im Falle von **UP-2-6**, **UP-3-3**, **UP-8** und **UP-9** auf Grund des starken Viskositätsanstieges nicht denkbar. Favorisiert für einen Praxisansatz sind die Additive **UP-4-3**, **UP-5-3** und **EL4** auf Grund der minimalen Viskositätsdifferenz zur SMC-Mischung ohne Additiv.



**Abb. 93:** Veränderung der Viskosität unter dem Einfluss der Zeit mit 5 Gew.% Additiv

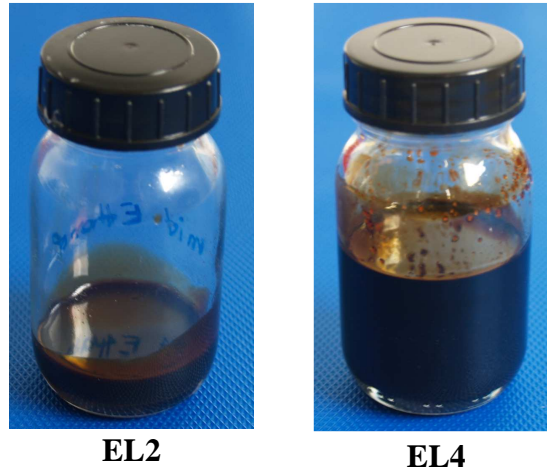


**Abb. 94:** REM-Aufnahmen von Schnittstellen der gefertigten SMC-Reaktivplättchen (links unadditiviert, rechts 7.5 Gew.% **UP-5-3**)

Zur Überprüfung der homogenen Verteilung der polymeren Additive innerhalb des SMC wurden weiterhin elektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Betrachtet wurde das unadditivierte SMC und SMC mit 7.5 Gew.% **UP-5-3**. In den REM-Aufnahmen von Abbildung 94 konnten zwischen dem reinen SMC-Material und dem additivierten SMC keine Unterschiede festgestellt werden. Das Additiv liegt somit homogen verteilt in der komplexen SMC-Matrix vor. Es finden keine Separationsprozesse statt.

### 8.5.10 ZUSAMMENFASSENDE BEURTEILUNG DER ADDITIVE FÜR SMC

Da die elektrostatische Applikation von Lösungsmittellack/Pulverlack als Hauptgrund für eine antistatische Ausrüstung des SMC-Materials anzusehen ist, ist das Aussehen der Additive von großer Bedeutung.



**Abb. 95:** Aussehen der durch polymeranaloge Reaktionen dargestellten Leitfähigkeitsadditive

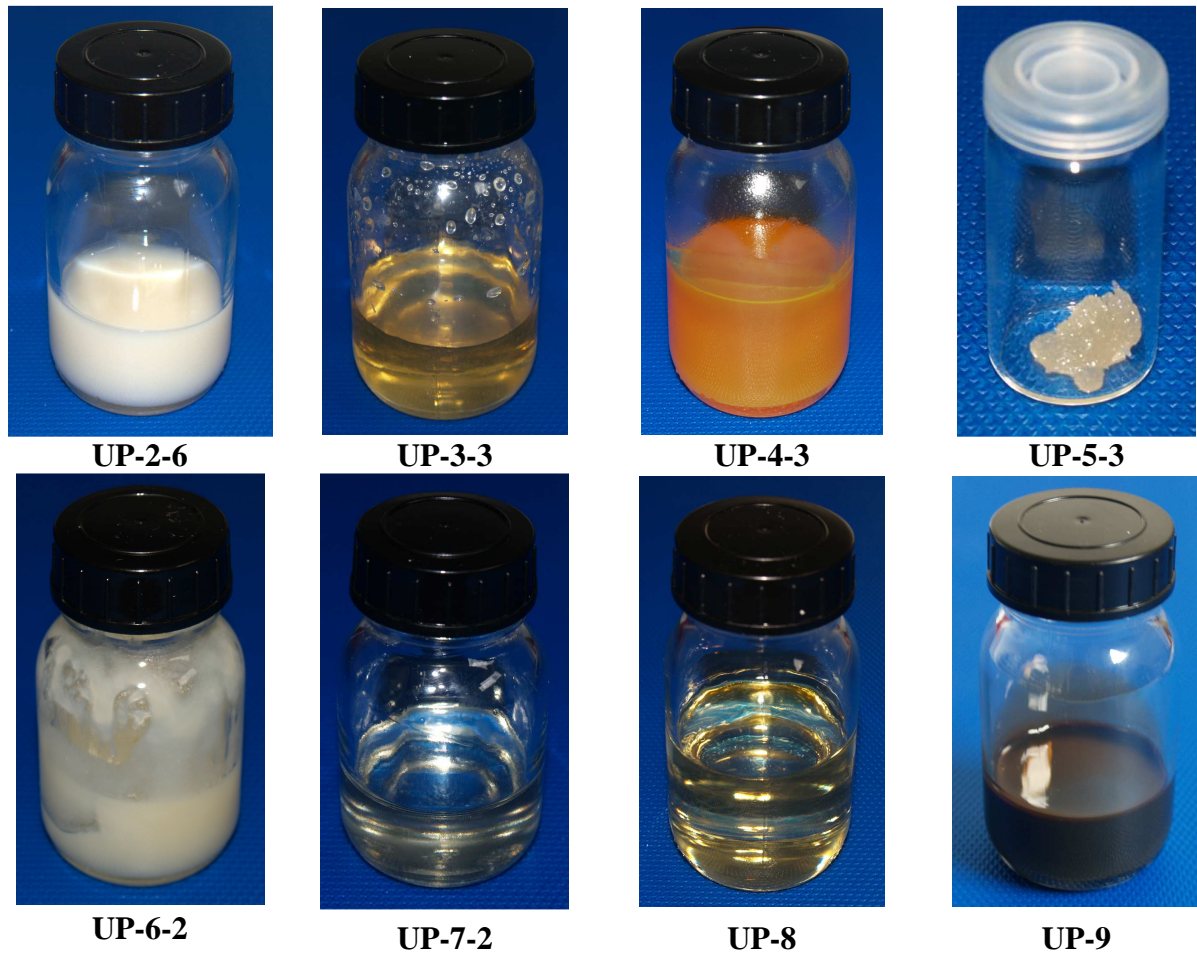
Carbon Black und CNT als anorganische Additive besitzen einen großen Farbeinfluss auf die SMC-Matrix, so dass die Lackierung mit niedrigpigmentierten, duroplastischen Beschichtungspulvern ausgeschlossen werden kann oder mit ökonomisch nachteiligen hohen Schichtdicken realisiert werden muss. Die kommerziellen Leitfähigkeitsadditive **A6** und **A7** sind farblose Kristalle, also wäre der Einsatz in SMC auf Grund der Farbgebung denkbar. Die durch polymeranaloge Reaktionen dargestellten Leitfähigkeitsadditive **EL2** und **EL4** (Abb. 95) sind dunkelbraun, der Einsatz für pulverlackiertes SMC wäre aber trotz allem möglich, da die erhaltenen Reaktivplättchen lediglich hellbraun eingefärbt sind. Wenn sich allerdings bei dem SMC-Bauteil unlackierte Teile im Sichtbereich befinden, stellt die minimale Färbung ein Problem dar.

Die in Illustration 96 abgebildeten polymeren Antistatika sind alle, bis auf das dunkelbraune Additiv **UP-9**, von so geringer Eigenfärbung, dass eine Pulverlackierung in weiß ohne Probleme möglich wäre. Somit ist die Anwendung im SMC denkbar.

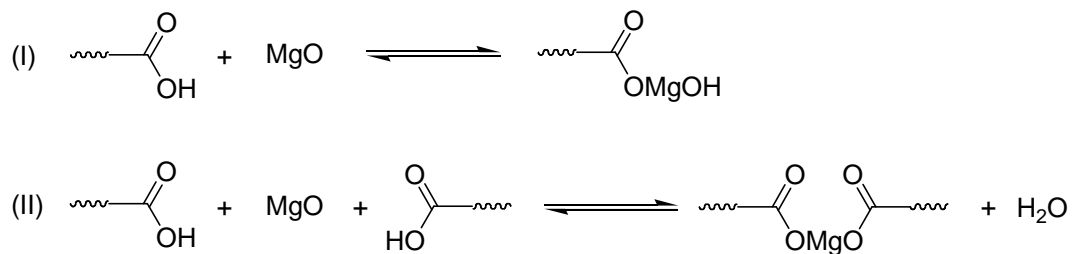
Neben dem Verhältnis der Säure- zur Hydroxylzahl ist auch die Menge des enthaltenen Wassers im SMC für den Ablauf der Eindickreaktion während des Reifeprozesses von großer Bedeutung. Deshalb wurde der Wassergehalt der aus antistatisch wirksamen Monomeren synthetisierten ungesättigten Polyester mit Hilfe des Karl-Fischer-Verfahrens bestimmt (Tab. 40). Zum einen müssen für die Reifung genügend Säuregruppen im Polyester als Komplexbildner für die  $Mg^{2+}$ -Kationen zur Verfügung stehen, so dass die in Abbildung 97 dargestellte Säure-Base-Reaktion ablaufen kann. Bei der Eindickung des SMC entsteht als Nebenprodukt Wasser. Da es sich bei dieser Reaktion um eine Gleichgewichtsreaktion



handelt, verschiebt sich das Gleichgewicht bei Vorhandensein von zusätzlichem Wasser auf die Seite der Ausgangsstoffe, so dass die Reifung des SMC verzögert wird oder gar nicht abläuft.



**Abb. 96:** Aussehen der durch Polymeraufbaureaktion dargestellten Leitfähigkeitsadditive



**Abb. 97:** Chemische Reaktionsgleichung der Eindickung eines SMC-Prepregs<sup>[94]</sup>

Wie in Tabelle 41 zu erkennen, besitzen die synthetisierten ungesättigten Polyester einen unterschiedlich hohen Wassergehalt. Das Kondensat **UP-6-2** enthält fast gar kein Wasser, während sich die Wassermenge bei den Polyestern **UP-4-3**, **UP-5-3** und **UP-7-2** unter



0.5 Gew.% befindet. Die Additive **UP-2-6** und **UP-3-3** besitzen über 1.0 Gew.% Wasser, so dass anzunehmen ist, dass der Ablauf der Eindickungsreaktion stark beeinträchtigt werden könnte.

**Tabelle 40:** Wassergehalt der synthetisierten ungesättigten Polyester nach Karl-Fischer

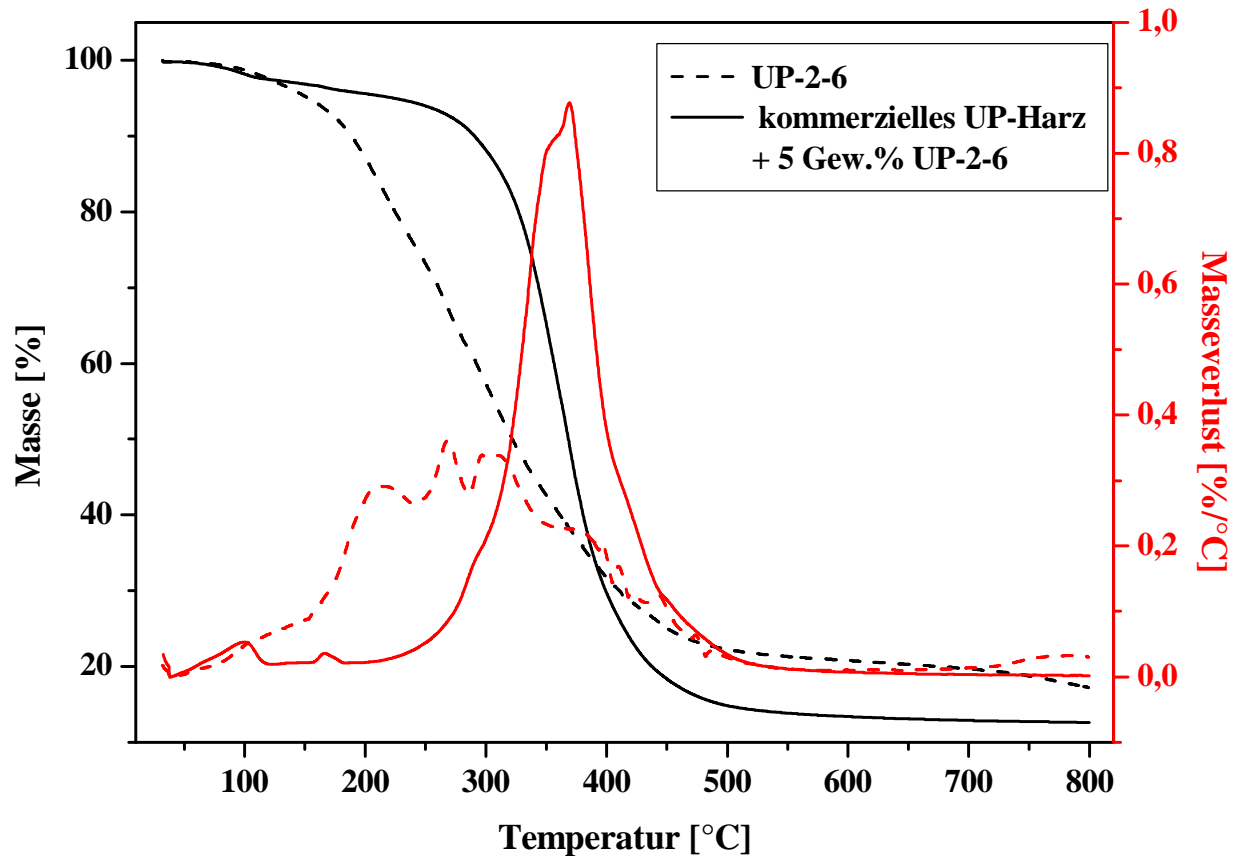
Additiv	Wassergehalt [%]
<b>UP-2-6</b>	1.2
<b>UP-3-3</b>	1.5
<b>UP-4-3</b>	0.4
<b>UP-5-3</b>	0.1
<b>UP-6-2</b>	0.0
<b>UP-7-2</b>	0.4

**Tabelle 41:** Thermogravimetrische Analyse der Antistatikadditive

Additiv	Massenrückstand bei 160 °C/190 °C	Additiv	Massenrückstand bei 160 °C/190 °C
<b>kommerzielles UP-Harz</b>	99%/98%	<b>UP-3-3</b>	89%/85%
<b>A6</b>	81%/81%	<b>UP-4-3</b>	81%/71%
<b>A7</b>	82%/78%	<b>UP-5-3</b>	97%/95%
<b>EL2</b>	93%/91%	<b>UP-6-2</b>	96%/89%
<b>EL3</b>	93%/92%	<b>UP-7-2</b>	91%/83%
<b>EL4</b>	92%/87%	<b>UP-8</b>	87%/76%
<b>UP-2-6</b>	94%/90%	<b>UP-9</b>	81%/61%

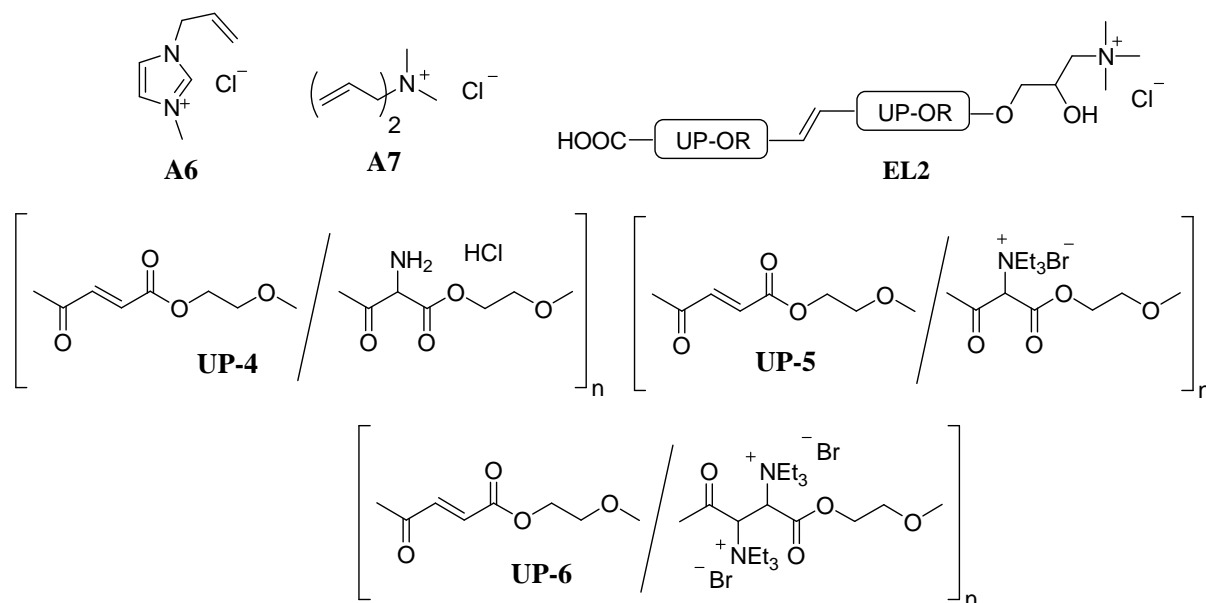
Mittels einer TGA-Analyse wurde die thermische Beständigkeit der Additive ermittelt (Tab. 41). Diese ist von Bedeutung, da die eingesetzten Additive auch bei den Fertigungsbedingungen des SMC-Materials stabil vorliegen müssen. Eine thermische Stabilität muss aufgrund der KTL-Trocknung im Lackierprozess bis zu einer Temperatur von 190 °C bestehen. Die monomeren Verbindungen **A6** und **A7** und die polymeren

Verbindungen **UP-4-3**, **UP-8** und **UP-9** erfüllen die Kriterien der benötigten Thermostabilität nur unzureichend.



**Abb. 98:** Vergleich der thermogravimetrischen Analyse von **UP-2-6** und des kommerziellen UP-Harzes mit 5 Gew.% **UP-2-6**

Das Diagramm 98 zeigt vergleichend die thermogravimetrische Analyse des reinen Additivs **UP-2-6** und des UP-Harzes der verwendeten SMC-Rezeptur mit 5 Gew.% **UP-2-6**. Es ist zu erkennen, dass beim reinen Additiv **UP-2-6** der thermische Abbau schon bei Temperaturen von etwa 150 °C startet, also unterhalb der Verarbeitungstemperatur des SMC. Durch die Einbindung des polymeren Additivs **UP-2-6** während der Vernetzung in das UP-Harz der SMC-Rezeptur, beginnt der thermische Abbau erst bei einer Temperatur von ca. 200 °C. Somit wirkt sich die Einbindung in das Polymernetzwerk nicht nur positiv auf die antistatischen Eigenschaften (Permanenz), sondern auch auf die Thermostabilität aus. Dadurch ist die Verwendung des Additivs **UP-2-6** unter den gegebenen Fertigungsbedingungen des Materials SMC möglich.



**Abb. 99:** Strukturen der Antistatikadditive für eine Antistatikausrüstung von SMC in Favoritenstellung

Bei Betrachtung der gesamten Eigenschaften ist die Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes von großer Bedeutung und zwingend notwendig, da dies das Ziel der Thematik ist. Die Additive **A6**, **A7**, **EL2**, **UP-4-3**, **UP-5-3** und **UP-6-2** (Strukturen in Abb. 99) stellen eine gute Option für die Realisierung einer antistatischen Ausrüstung des SMC-Materials dar. Allerdings besitzen die Additive **A6**, **A7** und **UP-4-3** eine geringere thermische Stabilität bei den erforderlichen Verarbeitungsbedingungen. Doch es konnte in Abbildung 98 anhand des Additives **UP-2-6** gezeigt werden, dass dies nicht zwingend einen Nachteil darstellt. Weil das Additiv im SMC-Material über kovalente chemische Bindungen im Polymernetzwerk integriert wird, liegt deshalb eine größere Thermostabilität vor. Der thermische Abbau des reinen Additives unterscheidet sich von dem im SMC.

### **III ANTISTATISCHE AUSRÜSTUNG VON EPOXIDHARZ**

### III ANTISTATISCHE AUSRÜSTUNG VON EPOXIDHARZ

## 9 ERGEBNISSE

### 9.1 SCREENING KOMMERZIELL ERHÄLTLICHER ADDITIVE HINSICHTLICH DER ANTISTATISCHEN WIRKSAMKEIT

Neben dem SMC sollen auch geeignete Additive für Epoxidharzlaminate ausgewählt und getestet werden, welche zum einen die Fähigkeit besitzen, den Oberflächenwiderstand abzusenken, auf der anderen Seite aber trotzdem die Werkstoffeigenschaften des Epoxidharz-Laminates erhalten bleiben und die temperaturbeständig unter den Verarbeitungsbedingungen sind.

Als kommerziell verfügbare Antistatika für Epoxidharze sind aus der Literatur vor allem Salze (z.B. Ammonium- und Alkalimetallsalze als Elektrolyte oder auch Polyelektrolyte als polymere Salze) bekannt.<sup>[95]</sup> Weiterhin finden zur Zeit hauptsächlich Carbon Black, Graphit und mit Silber beschichtetes Basalt zur Antistatikausrüstung von Epoxidharzen Anwendung.<sup>[96]</sup> Im Zuge eigener Arbeiten mit dem Material SMC war zuvor festgestellt worden, dass Kohlenstoffnanoröhren (CNT) zur antistatischen Ausrüstung duroplastischer Kunststoffe prinzipiell geeignet und besser handhabbar sind als Leitrüß.

Eine gute antistatische Wirksamkeit ist entsprechend der Perkolationstheorie von einer entsprechend guten Verteilung der Additive in der Matrix abhängig. Dies ist insbesondere bei der Einarbeitung von Salzen in Harzsysteme aufgrund der geringen Löslichkeit problematisch. Es gibt verschiedene Strategien, um eine Homogenisierung zu erreichen (z.B. mechanische Verfahren, Verwendung von Lösungsmitteln, Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Compatibilizer). So ist bekannt, dass ionische Flüssigkeiten bessere Lösungsmittel für Metallsalze sind als die gängigen organischen Lösungsmittel.

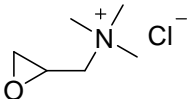
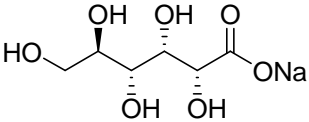
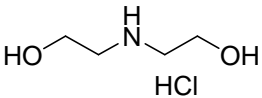
In Vorversuchen wurden somit zahlreiche kommerziell verfügbare Substanzen hinsichtlich ihres spezifischen Oberflächenwiderstandes als Reinsubstanz getestet (Tab. 42), insbesondere Moleküle, die ionische Gruppen enthalten. Der Schwerpunkt der Vorauswahl lag bei Verbindungen, die im Labor schon zur Verfügung standen.

Den Antistatika mit der Bezeichnung „V“ ist eine Einbindung in das Polymernetzwerk hinsichtlich ihrer vorhandenen reaktiven Gruppen möglich, wogegen die der Klasse „P“ lediglich physikalisch eingemischt werden können bzw. denen nur eine funktionelle Gruppe für eine reaktive Anbindung an das Epoxidharz zur Verfügung steht. Somit wären

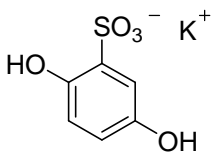
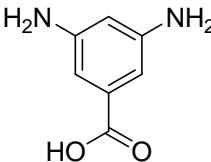
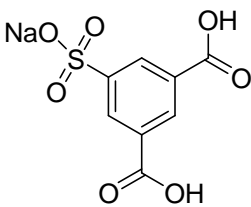
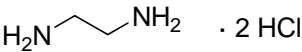
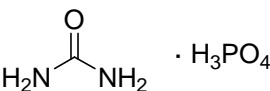
Antistaktika der Klasse „V“ zu bevorzugen, da mit diesen durch die Einbindung in das Polymernetzwerk permanente antistatische Eigenschaften erhalten werden können. Bei den Verbindungen **P18** und **P19** handelt es sich um ionische Flüssigkeiten, die schon bei Raumtemperatur einen flüssigen Aggregatzustand besitzen.

Für das Screening erfolgte der Auftrag der in Wasser bzw. Aceton gelösten Additive mit einem Pinsel auf einen nichtableitfähigen Untergrund von ca. 100 x 100 mm. Nach dem Verdunsten der Lösungsmittel bildeten die Additive einen festen Film auf der Oberfläche. Nach Konditionierung der Proben im Normal- und im Trockenklima erfolgte die Bestimmung des absoluten Oberflächenwiderstandes nach DIN-EN-ISO 3915 mit dem Hochohmwiderstandsmessgerät HM 307 D der Firma FETRONIC.

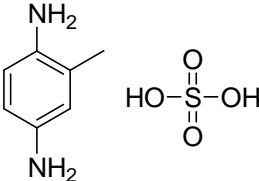
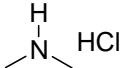
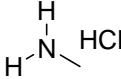
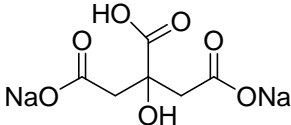
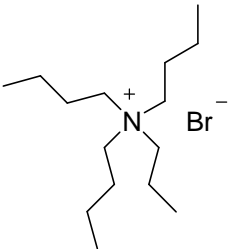
**Tabelle 42:** Screening kommerziell erhältlicher Additive hinsichtlich ihres spezifischen Oberflächenwiderstandes als Reinsubstanz

Abkürzung	Verbindung	Preis	Spezifischer Oberflächenwiderstand Trockenklima* [Ω/□]	Spezifischer Oberflächenwiderstand Normalklima* [Ω/□]
V1	Glycidyltrimethylammoniumchlorid 	58.80 Euro/ 250 mL	$9.3 \cdot 10^6$	$5.6 \cdot 10^6$
V2	Gluconsäure Natriumsalz 	32.40 Euro/ 1 kg	$8.2 \cdot 10^9$	$4.0 \cdot 10^8$
V3	Diethanolamin Hydrochlorid 	39.40 Euro/ 250 g	$1.2 \cdot 10^7$	$1.4 \cdot 10^6$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

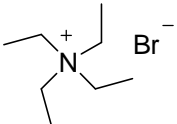
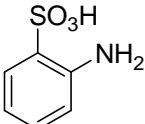
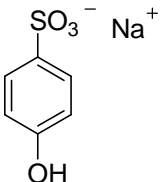
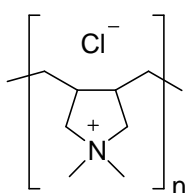
Abkürzung	Verbindung	Preis	Spezifischer Oberflächenwiderstand Trockenklima* [Ω/□]	Spezifischer Oberflächenwiderstand Normalklima* [Ω/□]
V4	2,5-Dihydroxybenzolsulfonsäure Kaliumsalz 	18.90 Euro/ 100 g	$1.7 \cdot 10^{11}$	$3.3 \cdot 10^{10}$
V5	3,5-Diaminobenzoessäure 	163.90 Euro/ 1 kg	$1.6 \cdot 10^{10}$	$1.4 \cdot 10^{10}$
V6	5-Sulfoisophthalsäure Natriumsalz 	135.00 Euro/ 500 g	$5.2 \cdot 10^9$	$3.9 \cdot 10^9$
V7	Ethylendiamindihydrochlorid 	61.80 Euro/ 500 g	$1.0 \cdot 10^{11}$	$1.7 \cdot 10^8$
V8	Harnstoffphosphat 	12.40 Euro/ 250 g	$1.2 \cdot 10^7$	$1.9 \cdot 10^6$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

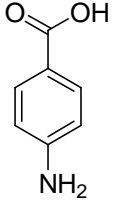
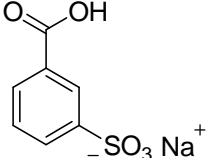
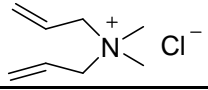
Abkürzung	Verbindung	Preis	Spezifischer Oberflächenwiderstand Trockenklima* [Ω/□]	Spezifischer Oberflächenwiderstand Normalklima* [Ω/□]
V9	2,5-Diaminotoluenmonosulfat 	104.60 Euro/ 500 g	$5.3 \cdot 10^{11}$	$2.0 \cdot 10^{11}$
P1	Dimethylamin Hydrochlorid 	61.60 Euro/ 1kg	$3.4 \cdot 10^6$	$7.5 \cdot 10^5$
P2	Methylammoniumchlorid 	77.00 Euro/ 1 kg	$1.2 \cdot 10^7$	$3.5 \cdot 10^5$
P3	Natriumcitrat Dihydrat 	51.50 Euro/ 1kg	$1.3 \cdot 10^{10}$	$4.3 \cdot 10^7$
P4	Tetrabutylammoniumbromid 	57.60 Euro/ 250 g	$1.4 \cdot 10^8$	$1.8 \cdot 10^7$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

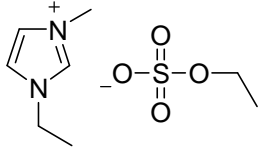
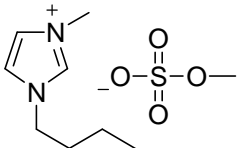


Abkürzung	Verbindung	Preis	Spezifischer Oberflächenwiderstand Trockenklima* [Ω/□]	Spezifischer Oberflächenwiderstand Normalklima* [Ω/□]
P5	Tetraethylammoniumbromid 	77.90 Euro/ 1 kg	$4.9 \cdot 10^5$	$3.1 \cdot 10^5$
P6	2-Aminobenzolsulfonsäure 	28.70 Euro/ 100 g	$3.5 \cdot 10^9$	$2.6 \cdot 10^9$
P7	4-Phenolsulfonsäure Natriumsalz 	145.10 Euro/ 1 kg	$1.1 \cdot 10^{11}$	$2.2 \cdot 10^{12}$
P8	Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PolyDADMAC) 	49.90 Euro/ 1 L	$2.0 \cdot 10^5$	$7.5 \cdot 10^5$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

Abkürzung	Verbindung	Preis	Spezifischer Oberflächenwiderstand Trockenklima* [Ω/□]	Spezifischer Oberflächenwiderstand Normalklima* [Ω/□]
<b>P9</b>	4-Aminobenzoesäure 	116.00 Euro/ 1 kg	$2.7 \cdot 10^{11}$	$2.6 \cdot 10^{12}$
<b>P10</b>	Ammoniumchlorid	24.80 Euro/ 1 kg	$1.1 \cdot 10^7$	$1.1 \cdot 10^7$
<b>P11</b>	3-Sulfobenzoesäure Natriumsalz 	169.50 Euro/ 500 g	$1.4 \cdot 10^{11}$	$1.8 \cdot 10^{10}$
<b>P12</b>	Diallyldimethylammoniumchlorid 65 Gew.% in H <sub>2</sub> O 	54.20 Euro/ 1L	$3.2 \cdot 10^7$	$1.5 \cdot 10^7$
<b>P13</b>	Kauropal S	nicht bekannt	$1.7 \cdot 10^7$	$3.8 \cdot 10^6$
<b>P14</b>	Velind-Wirkstoff	nicht bekannt	$1.5 \cdot 10^8$	$1.0 \cdot 10^8$
<b>P15</b>	Texaquart 253	nicht bekannt	$1.4 \cdot 10^7$	$1.2 \cdot 10^7$
<b>P16</b>	Texaquart 879N	nicht bekannt	$1.5 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^5$
<b>P17</b>	Tebestat 1152S	nicht bekannt	$6.7 \cdot 10^5$	$4.1 \cdot 10^5$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

Abkürzung	Verbindung	Preis	Spezifischer Oberflächenwiderstand Trockenklima* [Ω/□]	Spezifischer Oberflächenwiderstand Normalklima* [Ω/□]
<b>P18</b>	1-Ethyl-3-methylimidazolium-ethylsulfat 	223.50 Euro/ 1 kg	$5.0 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^5$
<b>P19</b>	1-Butyl-3-methylimidazolium-methylsulfat 	242.00 Euro/ 1 kg	$3.3 \cdot 10^5$	$< 10^5$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

Die Ergebnisse des Screenings (Tab. 42) der reinen kommerziell verfügbaren Substanzen zeigen, dass zahlreiche Verbindungen (in der Tabelle grau hinterlegt) für eine antistatische Ausrüstung von Epoxidharzen prinzipiell zur Verfügung stehen. Maßgebend für die Eignung war eine Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes im Trockenklima auf mindestens  $10^8 \Omega/\square$ . Schwerpunkt der weiteren Untersuchungen werden die Antistatika sein, die eine Anbindung an das Polymernetzwerk ermöglichen bzw. eine hervorragende Mischbarkeit mit dem eingesetzten Epoxidharzsystem aufweisen. Die Auswahl fiel auf die flüssigen Additive Diethanolamin Hydrochlorid (**V3**), 1-Ethyl-3-methylimidazolium-ethylsulfat (**P18**) und 1-Butyl-3-methylimidazoliummethylsulfat (**P19**).

## 9.2 PERKOLATIONSUNTERSUCHUNGEN IM EP-HARZ-SYSTEM / LABORVERSUCHE

### 9.2.1 VERSUCHE IN REINEM EP-HARZ

Die kritische Konzentration des Additivs, bei der die Leitfähigkeit des Systems sprunghaft ansteigt, nennt man Perkolationsschwelle. Zur Ermittlung dieser wurden Laborversuche unter Verwendung der favorisierten Additive **V3**, **P18** und **P19** durchgeführt. Als Basispolymer kam ein flammhemmendes Epoxidharzsystem (FR4) zum Einsatz, welches von der Firma BK-KUNSTSTOFFE BERNAU GMBH zur Verfügung gestellt wurde. Das Epoxidharz besaß laut Sicherheitsdatenblatt eine Dichte von  $1.03 - 1.05 \text{ g/cm}^3$ , einen Gesamtlösungsmittelgehalt an Methylethylketon von 18 – 20 Gew.% und ein Epoxidäquivalent von 820 – 860 g/mol. Als Beschleuniger wurde 2-Methylimidazol eingesetzt. Bei den Laborversuchen wurden die ausgewählten Additive dem Basispolymer jeweils in unterschiedlichen Konzentrationen zugesetzt und mit Hilfe des Scherkraftrührers Dispermat<sup>®</sup> LC2 der Firma VMA-GETZMANN GmbH bei 15 000 U/min über einen Zeitraum von 15 min unter Verwendung einer Wasserkühlung dispergiert. Die antistatisch ausgerüsteten Epoxidharze wurden mittels Rakel auf eine nichtableitfähige Substratoberfläche aufgetragen und anschließend im Ofen ausgehärtet. Die Vernetzung erfolgte unter folgendem Temperaturregime: 15 min bei 80 °C und 2.5 h bei 165 °C im Trockenschrank. Nach Konditionierung der Proben über einen Zeitraum von 24 h im Normalklima (23 °C, 50% relative Luftfeuchte) und im Trockenklima (20 °C, 35% relative Luftfeuchte) wurde der absolute Oberflächenwiderstand nach DIN-EN-ISO 3915 mit dem Hochohmwiderstandsmessgerät HM 307 D der Firma FETRONIC bestimmt.

**Tabelle 43:** Spezifischer Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit von der Additivkonzentration **V3** im Epoxidharz

Massenanteil V3 [Gew.%]	Spezifischer Oberflächenwiderstand Trockenklima* [ $\Omega/\square$ ]	Spezifischer Oberflächenwiderstand Normalklima* [ $\Omega/\square$ ]
5.0	$10^9$	$10^8 - 10^9$
10.0	$10^8$	$10^7 - 10^8$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

**Tabelle 44:** Spezifischer Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit von der Additivkonzentration **P18** im Epoxidharz

Massenanteil P18 [Gew.%]	Spezifischer Oberflächenwiderstand Trockenklima* [ $\Omega/\square$ ]	Spezifischer Oberflächenwiderstand Normalklima* [ $\Omega/\square$ ]
5.0	$> 10^{12}$	$> 10^{12}$
10.0	$1.4 \cdot 10^{11}$	$3.6 \cdot 10^{11}$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

**Tabelle 45:** Spezifischer Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit von der Additivkonzentration **P19** im Epoxidharz

Massenanteil P19 [Gew.%]	Spezifischer Oberflächenwiderstand Trockenklima* [ $\Omega/\square$ ]	Spezifischer Oberflächenwiderstand Normalklima* [ $\Omega/\square$ ]
5.0	$> 10^{12}$	$> 10^{12}$
10.0	$> 10^{12}$	$> 10^{12}$

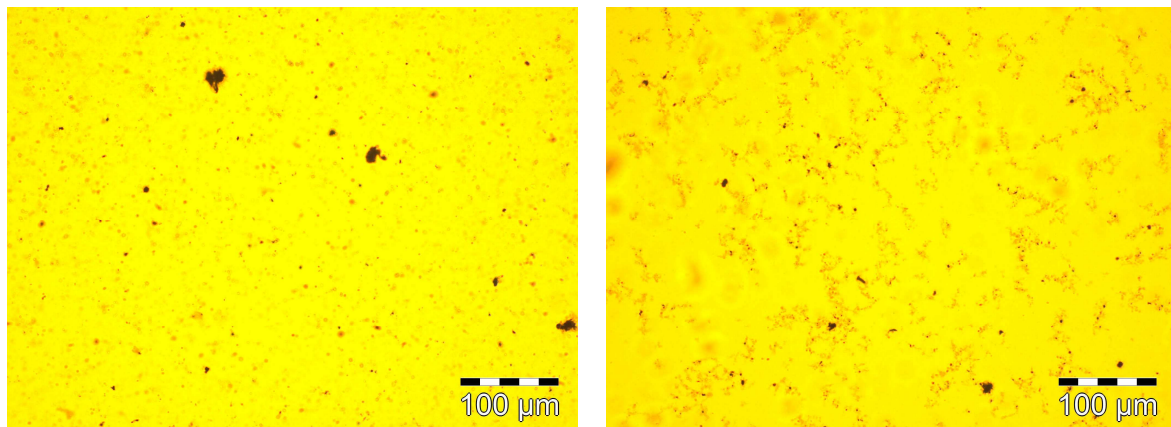
(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

Die Ergebnisse der Perkolationsuntersuchungen in den Tabellen 43 – 45 zeigen, dass sich für eine antistatische Anwendung im Epoxidharz hinsichtlich des angestrebten spezifischen Oberflächenwiderstandes lediglich das Additiv **V3** eignet, denn nur in diesem Fall wurde eine ausreichende Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes erfolgreich realisiert. Der nächste Schritt war also die Fertigung eines Laminates bei der Firma BK-KUNSTSTOFFE BERNAU GMBH, welches das Additiv **V3** beinhaltet (Ergebnisse dazu in Kapitel 9.3).

Als Ergänzung zu den drei bisher ausgewählten Additiven wurden Kohlenstoffnanoröhren (CNT) in das Arbeitsprogramm aufgenommen. Diese Additive lassen sich lediglich physikalisch in das Epoxidharz einmischen, doch von Vorteil ist, dass von einem Einfluss auf die Härtingsreaktion abgesehen werden kann. Es kommt erst zu einer sprunghaften Erhöhung der Leitfähigkeit des Systems, wenn durchgehende CNT-Pfade in dem Polymer entstanden sind. Da die einzelnen CNTs meist mit einer Polymerschicht umgeben sind, kann die Stromleitung nur über Tunneln der Elektronen von CNT zu CNT stattfinden. Bei CNTs tritt eine verstärkte Agglomeratbildung auf Grund von starken van-der-Waals-Wechselwirkungen auf. Die Wahl der Dispergiermethode ist also entscheidend um die Agglomerate zu zerstören,

denn dadurch werden auch weniger CNTs für die erfolgreiche antistatische Ausrüstung benötigt.

Auch hier wurden für die Bestimmung der Perkolationsschwelle zunächst Tests im Labor durchgeführt. Diese Schwelle sinkt mit steigendem Aspektverhältnis (Länge zu Durchmesser) der Füllstoffe<sup>[97]</sup>. Für diese Versuche wurden NC7000, Thin Multiwall Carbon Nanotubes, der belgischen Firma NANOCYL verwendet. Die Einbringung der CNTs in das Epoxidharzsystem erfolgte mit Hilfe des Scherkraftrührers Dispermat<sup>®</sup> LC2 der Firma VMA-GETZMANN GmbH, bei 15000 U/min über einen Zeitraum von 15 min unter Wasserkühlung. Um die Dispergierwirkung zu verbessern, wurde aus den CNTs, dem Epoxidharz und Aceton ein 1.0 Gew.%iges Masterbatch gefertigt und aus diesem dann die gewünschten Konzentrationen für die Perkulationsreihe hergestellt. Dadurch, dass die CNTs schon im Masterbatch dispergiert vorliegen, können noch vorhandene Agglomerate bei der zweiten Dispergierung zerstört bzw. verkleinert werden (Abb. 100, Tab. 46). Die Ausbildung von CNT-Pfaden ist schon bei geringen Füllgraden zu erwarten.

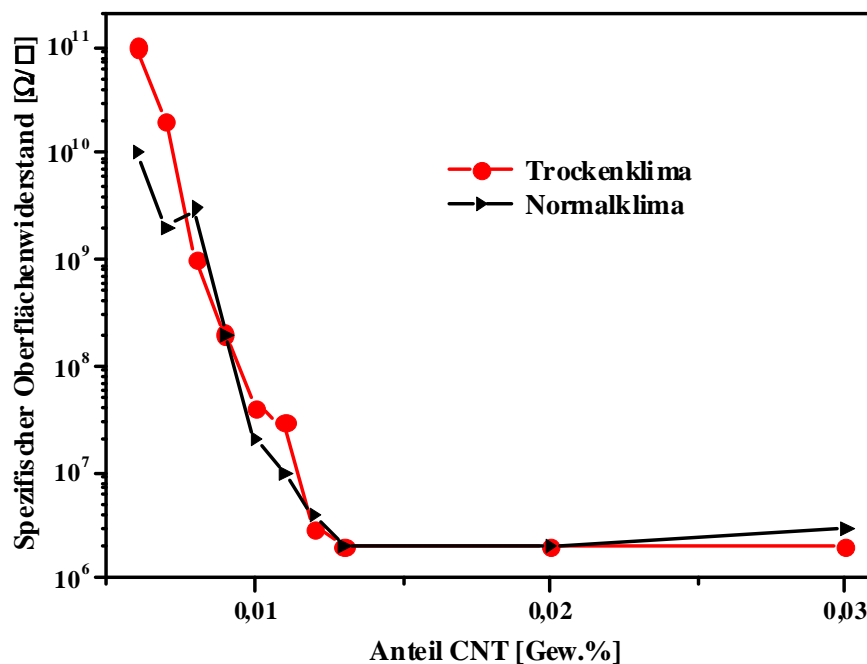


**Abb. 100:** Vergleich der direkten Einbringung der CNT (links) oder mittels Masterbatch (rechts) für einen Füllgrad von 0.0375 Gew.% (Lichtmikroskopische Aufnahmen)

**Tabelle 46:** Vergleich der Größe der auftretenden Agglomerate bei unterschiedlicher Fertigung

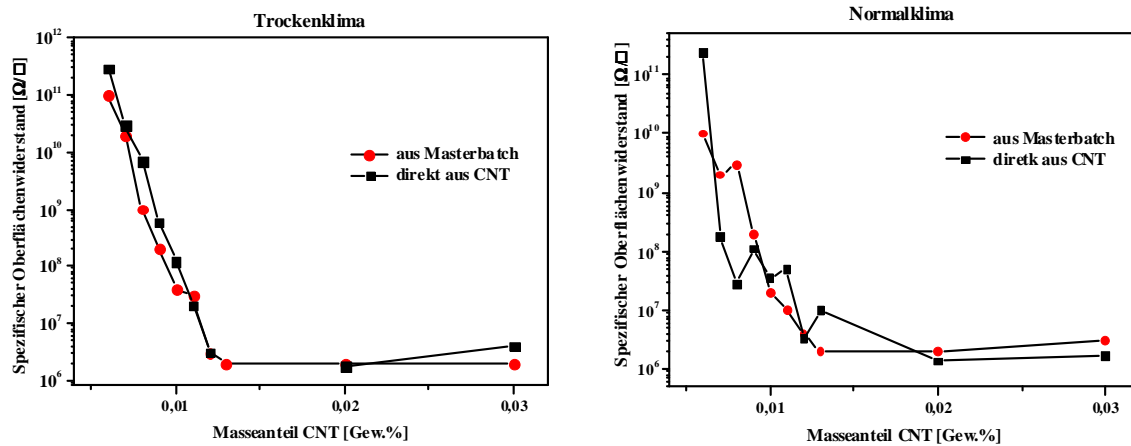
Art der Probe	Größe der Agglomerate
0.0375 Gew.% CNT direkt eingearbeitet	5 – 77 µm
0.0375 Gew.% CNT aus Batch	4 – 44 µm
Batch mit 0.5 Gew.%	8 – 81 µm

Anschließend wird die Dispersion mittels Rakel auf eine Substratoberfläche aufgetragen und ausgehärtet. Die Vernetzung erfolgte unter folgendem Temperaturregime: 15 min bei 80 °C und 2,5 h bei 165 °C im Trockenschrank. Nach Konditionierung der Proben über einen Zeitraum von 24 h im Normalklima (23 °C, 50% relative Luftfeuchte) und im Trockenklima (20 °C, 35% relative Luftfeuchte) wurde der spezifische Oberflächenwiderstand nach DIN-EN-ISO 3915 mit dem Hochohmwiderstandsmessgerät HM 307 D der Firma FETRONIC bestimmt.



**Abb. 101:** Spezifischer Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit von der Konzentration an NC7000 bei unterschiedlichen Konditionierungsbedingungen im Epoxidharz

Die Ergebnisse sind in der Abbildung 101 graphisch dargestellt. Die Perkolationschwelle der CNTs im reinen Epoxidharz liegt zwischen 0,01 – 0,013 Gew.% CNT. Die Ausbildung der CNT-Pfade im Polymer ist also schon bei sehr geringen Füllgraden realisierbar. Es ist nur eine sehr geringe Abhängigkeit von den klimatischen Bedingungen zu erkennen.

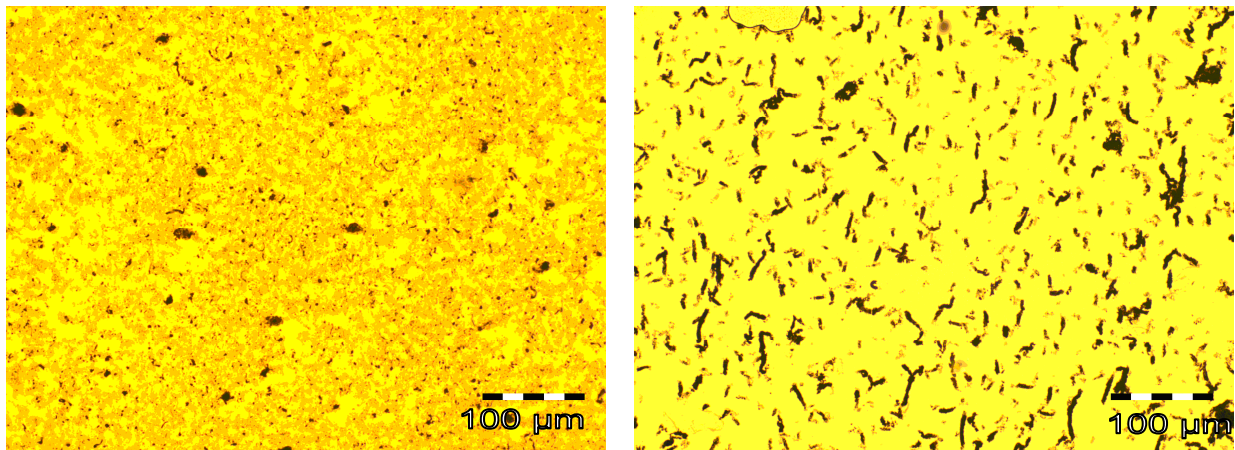


**Abb. 102:** Vergleich der Oberflächenwiderstände in Abhängigkeit von der CNT-Konzentration bei unterschiedlicher Fertigung der CNT-Dispersionen im Epoxidharz

Die Einmischung der Kohlenstoffnanoröhren kann alternativ direkt in das Epoxidharzsystem erfolgen. Die im Ergebnis erhaltenen Oberflächenwiderstände unterscheiden sich nur geringfügig von denen aus einem Masterbatch gefertigten Systemen. Die auftretenden Schwankungen der Oberflächenwiderstände der verschiedenen Methoden in Abbildung 102 sind auf Mess- und Wägeungenauigkeiten zurückzuführen, da es sich hier um sehr geringe CNT-Konzentrationen handelt. Trotz dieses Resultates ist der Umweg über die Herstellung eines Masterbatches notwendig, da zum einen bei sehr geringen CNT-Konzentrationen der Wägefehler groß ausfallen würde und zum anderen die zur Verfügung stehenden technischen Mittel zur Dispergierung beim Anwender beschränkt sind.

Im Hinblick auf die Anwendung im kleintechnischen Maßstab musste die Stabilität des hergestellten CNT-Masterbatches untersucht werden. Dafür wurde das 1.0 Gew.%ige Masterbatch am Herstellungstag und nach einer Woche mit einem Durchlichtmikroskop betrachtet. Während die CNTs nach sofortiger Messung einzeln, relativ gleichmäßig strukturiert und verteilt im Epoxidharz vorliegen, haben sich die Kohlenstoffnanoröhren nach einer Woche zu kleinen Stäbchen zusammengelagert (Abb. 103).





**Abb. 103:** Lichtmikroskopische Aufnahme von 1.0 Gew.%igem Masterbatch gemessen am Herstellungstag (links) und nach einer Woche Lagerung (rechts)

Dies ist auf die starken van-der-Waals-Wechselwirkungen zurückzuführen. Um die Verwendbarkeit des Masterbatches zu überprüfen, wurde eine Mischung mit 0.01 Gew.% CNT hergestellt. Hinsichtlich der lichtmikroskopischen Aufnahme als auch des spezifischen Oberflächenwiderstandes waren keine Unterschiede im Vergleich zum sofort nach der Herstellung eingesetzten Masterbatch zu beobachten. Da in der hergestellten Dispersion kaum Agglomerate sichtbar waren, handelt es sich bei den stäbchenförmigen Agglomeraten um eine andere Form der Agglomeration als sie in Substanz zu beobachten ist, also beim direkten Einbringen in die Matrix. Ein gemischtes Masterbatch kann somit auch über einen längeren Zeitraum genutzt werden, allerdings muss auf jeden Fall die Haltbarkeit des Epoxidharzsystems beachtet werden.

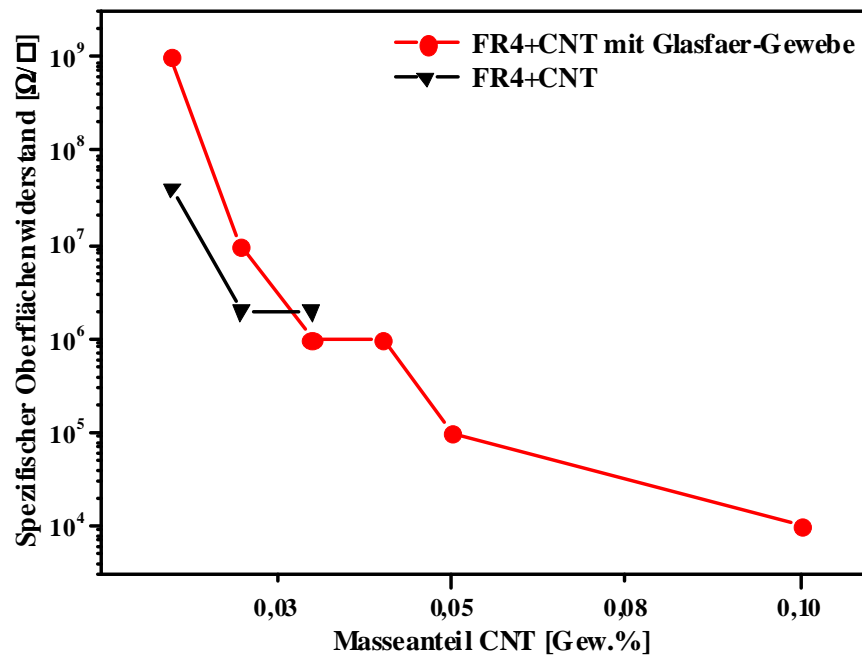
### 9.2.2 VERSUCHE MIT GLASGEWEBE

Um sich dem realen Prozess der Laminatherstellung anzunähern, wurden anschließend Perkolationsuntersuchungen mit Glasgewebe realisiert. Dafür erfolgte die Herstellung der CNT-Dispersionen im Epoxidharz auf dem gleichen Weg wie unter 9.2.1 beschrieben. Die so gefertigten Proben wurden mittels einer Handdruckwalze in eine Lage des Glasgewebes eingearbeitet und in einem Umlufttrockenschrank bei 165 °C 2.5 h gehärtet, ein Pressvorgang erfolgte nicht.

**Tabelle 47:** Perkulationsreihe von CNTs der Type NC7000 in Epoxidharz mit Glasfasergewebe

Massenanteil CNT [Gew. %]	Spezifischer Oberflächenwiderstand bei Raumklima [ $\Omega/\square$ ]
0.01	$10^9$
0.02	$10^7$
0.03	$10^6$
0.04	$10^6$
0.05	$10^5$
0.10	$10^4$

Durch die Anwesenheit des Glasgewebes wird die Perkulationschwelle verschoben und es wird ein höherer Massenanteil an CNTs benötigt, um den spezifischen Oberflächenwiderstand auf  $10^6 \Omega/\square$  abzusinken (Tab. 47, Abb. 104). Die gebildeten CNT-Pfade im Epoxidharz und somit auch der Transport der Elektronen zwischen den CNTs werden wie erwartet durch das Glasgewebe behindert. Eine Erhöhung der Konzentration an CNTs im Vergleich zum reinen Epoxidharz ist also für eine antistatische Ausrüstung von Epoxidharz mit Glasfasergewebe unbedingt notwendig, wobei 0.03 Gew.% für die gesetzten Ziele ausreichend wären.

**Abb. 104:** Spezifischer Oberflächenwiderstand eines Epoxidharzes in Abhängigkeit von der Konzentration an CNT mit und ohne Glasgewebe

### 9.2.3 WEITERFÜHRENDE LABORVERSUCHE

Auf Grundlage einer erfolgreichen antistatischen Ausrüstung im Labor wurden zusammen mit der Firma BK-KUNSTSTOFFE BERNAU GMBH Lamine mit CNTs auf einer kleintechnischen Anlage hergestellt (siehe Kapitel 9.3). Im Vergleich zur Fertigung im Labor, wo eine Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes in den anvisierten Bereich zu beobachten war, konnte dies bei der Laminatherstellung im kleintechnischen Maßstab nicht umgesetzt werden (Tab. 48). Aus der Literatur ist bekannt, dass Leitfähigkeitsunterschiede von vielen Größenordnungen auftreten können, wenn die Prozessbedingungen geändert werden.<sup>[98]</sup> Zur Ursachenklärung wurden weitere Laborversuche durchgeführt, die folgt dargestellt werden.

**Tabelle 48:** Vergleich der Oberflächenwiderstände eines ausgehärteten Epoxidharzes in Abhängigkeit von der Konzentration an CNT mit Glasgewebe bei unterschiedlicher Fertigung

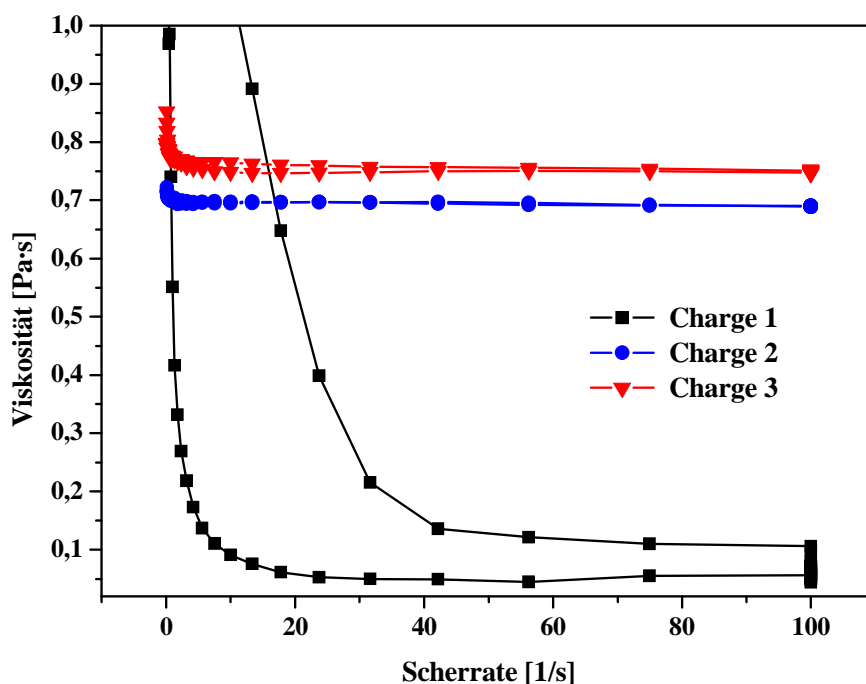
Massenanteil [Gew. %]	Spezifischer Oberflächenwiderstand bei Fertigung im Labor [ $\Omega/\square$ ]	Spezifischer Oberflächenwiderstand bei Fertigung im kleintechnischen Maßstab [ $\Omega/\square$ ]
0.01	$10^9$	$>10^{12}$
0.05	$10^5$	$>10^{12}$
0.10	$10^4 - 10^5$	$>10^{12}$

Mögliche Einflussfaktoren können dabei sein:

- Verwendung von verschiedenen Epoxid-Harzen
- Verwendung von verschiedenen Glasgeweben
- Benetzungsunterschiede des Glasgewebes mit dem Harz
- Einfluss des Verhältnisses Harz/Härter zu Glas
- Einfluss des Temperaturprogrammes während der Fertigung
- Einfluss von Additiven außerhalb der Standardrezeptur

Zusammen mit der Firma BK-KUNSTSTOFFE BERNAU GMBH konnte geklärt werden, dass sowohl im LEIBNIZ-INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG DRESDEN E.V. als auch bei den kleintechnischen Versuchen gleiches Glasgewebe und Epoxid-Harz für die

Laminatherstellung verwendet wurde und die Benetzbarkeit des Glases mit dem Harz gegeben ist. Auffällig waren allerdings aufgetretene Viskositätsunterschiede bei verschiedenen Chargen des Epoxidharzsystemes (Abb. 105). Mit Zunahme der Scherrate kommt es zu einem Abfall der Viskosität bis zu einem bestimmten gleich bleibenden Niveau, ab diesem Bereich verhält sich das Epoxidharz wie eine Newtonsche Flüssigkeit. Die Viskosität der Chargen 2 und 3 im Vergleich zur Charge 1 unterscheidet sich an dieser Stelle um ca. den Faktor 10. Während der Abnahme der Scherrate stellt sich bei den Chargen 2 und 3 wieder in etwa die gleiche Viskosität ein. Die Kurven der Scherraterhöhung und -erniedrigung sind in etwa deckungsgleich, wogegen die Kurve der Scherratenerniedrigung von Charge 1 bei höheren Viskositäten verläuft. Auf Grund des höheren Lösungsmittelanteils verdunstet während der Viskositätsmessung ein bedeutender Anteil des enthaltenen Methylethylketons und die Viskosität erhöht sich.



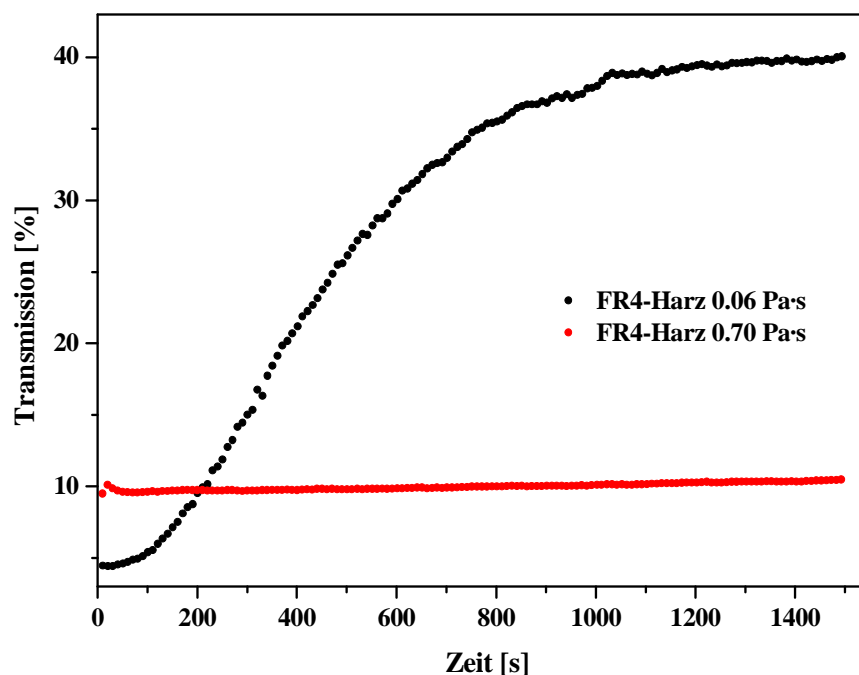
**Abb. 105:** Viskositätsverhalten verschiedener Chargen eines Epoxid-Harzes FR4

Weil vermutet wurde, dass diese Viskositätsunterschiede auf einen unterschiedlich hohen Anteil an Lösungsmittel zurückzuführen sind, wurde der Trockenrückstand bestimmt (Tab. 49). Die Ergebnisse der Viskositätsbestimmungen und die des Trockenrückstandes korrelieren erwartungsgemäß miteinander. Die Vermutung, dass die Viskosität von Charge 1 auf Grund eines höheren Lösungsmittelgehaltes niedriger ist, hat sich durch Bestimmung des Feststoffgehaltes bestätigt.

**Tabelle 49:** Vergleich der Trockenrückstände verschiedener Epoxid-Harz Chargen der Type FR4

Probenname	Trockenrückstand [%]
Charge 1	62
Charge 2	76
Charge 3	74

Da also die Viskositäten der Chargen des FR4-Harzes untereinander stark schwanken können, wurde der Einfluss dieses Parameters auf die Dispersionsstabilität mittels Zentrifugal-Separations-Analyse (ZSA) ermittelt. Dafür wurden CNT-Dispersionen mit zwei verschiedenen Epoxidharzchargen hergestellt und bei 24 °C und 3000 rpm mit dem Stabilitätsanalysator LUMiFuge<sup>®</sup> gemessen.

**Abb. 106:** Verhalten der CNT-Dispersionen von verschiedenen FR4-Chargen im Stabilitätsanalysator LUMiFuge<sup>®</sup>

Die Ergebnisse der Abbildung 106 zeigen den bedeutenden Einfluss der Viskosität auf die Dispersionsstabilität. Während die CNT-Dispersion des FR4-Harzes mit höherer Viskosität über den gesamten Messzeitraum von 25 min nahezu stabil ist, ist bei dem anderen FR4-Harz von Messbeginn an die Sedimentation der CNTs aus der Dispersion zu beobachten. Vor

Benutzung einer FR4-Harz-Charge zur antistatischen Ausrüstung mit CNTs ist also unbedingt deren Qualität hinsichtlich der Viskosität zu überprüfen.

Tabelle 50 zeigt die Ergebnisse einer Versuchsreihe im Labor, bei der die Auswirkung der Lagerzeit bis zur Härtung auf den Oberflächenwiderstand untersucht wurde. Bei einer sofortigen Härtung (innerhalb der nächsten 15 min nach der Applikation) ist der Oberflächenwiderstand mit  $10^5 \Omega/\square$  nur minimal schlechter als bei einer späteren Vernetzung. Allerdings ist deutlich zu erkennen, dass die Oberflächenwiderstände der Prepregs bedeutend schlechter sind als die der Lamine.

**Tabelle 50:** Vergleich des spezifischen Oberflächenwiderstandes des Prepregs und des Laminates bei der Herstellung im Labor, ohne Pressen

Massenanteil CNT [Gew. %]	Zeit bis zur Härtung	Spezifischer Oberflächenwiderstand vor der Härtung (Prepreg) [ $\Omega/\square$ ]	Spezifischer Oberflächenwiderstand nach der Härtung (Laminat) [ $\Omega/\square$ ]
0.10	sofort	nicht bestimmbar	$10^5$
0.10	2 Tage	$10^9$	$10^4$
0.10	5 Tage	$10^9$	$10^4$
0.10	6 Tage	$10^{10}$	$10^4$
0.02	6 Wochen	$10^{12} - 10^{13}$	$10^9$
0.03	6 Wochen	$10^{11}$	$10^8$

Ein weiterer Aspekt der untersucht werden musste, war die Rolle des Temperaturprogrammes während der Laminatherstellung. Dafür wurde ein Teil der Proben zuerst eine definierte Zeit bei 80 °C getempert und anschließend bei 165 °C über einen Zeitraum von 2.5 h vernetzt. Die anderen Proben wurden sofort bei 165 °C für 2.5 h gehärtet. Die Ergebnisse in Tabelle 51 zeigen, dass das Temperaturregime während der Laminatfertigung keinen Einfluss hat, denn als Ergebnis wurde in allen 5 Versuchen ein spezifischer Oberflächenwiderstand von  $10^5 \Omega/\square$  erhalten.

**Tabelle 51:** Einfluss des Temperaturprogrammes während der Fertigung von Epoxidharzlaminate mit CNTs unter Laborbedingungen, ohne Pressen

Bedingungen (w = 0.1 Gew.%)	Spezifischer Oberflächenwiderstand bei Raumklima nach der Härtung [ $\Omega/\square$ ]
Dispermat <sup>®</sup> , 15 min 80 °C, 2.5 h 165 °C, mit 5 Tropfen Wasser	$10^5$
Dispermat <sup>®</sup> , 15 min 80 °C, 2.5 h 165 °C	$10^5$
Dispermat <sup>®</sup> , 5 min 80 °C, 2.5 h 165 °C	$10^5$
Dispermat <sup>®</sup> , 2.5 h 165 °C	$10^5$
Laborrührer 200 r/min, 2.5 h 165 °C	$10^5$

Da für eine gute Leitfähigkeit nicht nur eine hervorragende Dispergierung entscheidend ist, sondern die Kohlenstoffnanoröhren auch Zeit für eine sekundäre Agglomeration zu CNT-Pfaden durch das Matrixsystem benötigen, wurde die Zeitabhängigkeit zwischen der Applikation und der Aushärtung genauer untersucht (Tab. 52). Es war festzustellen, dass eine sofort nach der Applikation gefertigte Probe nicht leitfähig ist. Die Zeit bis zur Erstarrung der CNTs in der Polymermatrix ist also entscheidend und darf nicht zu kurz sein.

**Tabelle 52:** Zeiteinfluss bis zur Härtung der Epoxidharz-Lamine auf den spezifischen Oberflächenwiderstand unter Laborbedingungen

Masseanteil CNT [Gew.%]	Zeit bis zur Härtung bei 165 °C	Spezifischer Oberflächenwiderstand nach der Härtung [ $\Omega/\square$ ]
0.05	sofort	$> 10^{12}$
0.05	3 min	$10^6$
0.05	5 min	$10^6$
0.05	10 min	$10^5$

Bei der Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Oberflächenwiderstand und dem Verhältnis von Harz/Härter zum Glasgewebe (Tab. 53) ist keine Abhängigkeit zu erkennen. Sowohl bei einem Verhältnis von 18 Gew.% als auch 40 Gew.% wird ein spezifischer

Oberflächenwiderstand von  $10^6 \Omega/\square$  erreicht. In diesem Parameter der Laminatherstellung ist also nicht die Ursache der aufgetretenen Unterschiede zu finden.

**Tabelle 53:** Einfluss des Verhältnisses Harz/Härter zu Glasgewebe auf den spezifischen Oberflächenwiderstand unter Laborbedingungen

Massenanteil CNT [Gew.%]	Verhältnis Harz/Härter zu Glas [Gew.%]	Spezifischer Oberflächenwiderstand nach der Härtung [ $\Omega/\square$ ]
0.05	18	$10^6$
0.05	29	$10^7$
0.05	40	$10^6$

Während der Fertigung auf der kleintechnischen Anlage wurde das Additiv Additol zum Einsatz gebracht. Damit erzielte die Firma BK-KUNSTSTOFFE BERNAU GMBH bei früheren durchgeführten Versuchen stabile Dispersionen (keine CNTs). So würden die CNTs über einen längeren Zeitraum im FR4-Harz homogen verteilt vorliegen und die Ausbildung des Perkulationsnetzwerkes begünstigen.

**Tabelle 54:** Oberflächenwiderstände bei Zugabe von Additol (Laborversuche)

Massenanteil CNT [Gew.%]	Spezifischer Oberflächenwiderstand nach der Härtung [ $\Omega/\square$ ]
0.05	$> 10^{12}$
0.10	$> 10^{12}$

Die in Tabelle 54 zusammengefassten Ergebnisse der dazu durchgeführten Laborversuche zeigen allerdings, dass das Additiv Additol sich negativ auf den spezifischen Oberflächenwiderstand auswirkt. So konnten im Labor lediglich spezifische Oberflächenwiderstände von  $> 10^{12} \Omega/\square$  erhalten werden. Vermutlich werden die CNTs in der Matrix zusätzlich von diesem polymeren Additiv umschlossen, so dass die Ausbildung der CNT-Pfade und ein Elektronentransport durch das Material erschwert werden. Während der Einbringung des Additols in das Epoxidharzsystem trat zusätzlich eine Trübung auf. Für eine erfolgreiche antistatische Ausrüstung der Lamine auf Epoxidharzbasis muss also



unbedingt auf dieses Additiv verzichtet werden. Gegebenenfalls sind in weiteren Arbeiten andere Dispersionsstabilisatoren auf ihre Eignung zu untersuchen.

### 9.3 KLEINTECHNISCHE VERSUCHE

Beim Industriepartner BK-KUNSTSTOFFE BERNAU GMBH erfolgte die Einmischung potenziell geeigneter Antistatikadditive im Zuge der Laminatherstellung. Diese wurden auf einer kleintechnischen Anlage gefertigt.

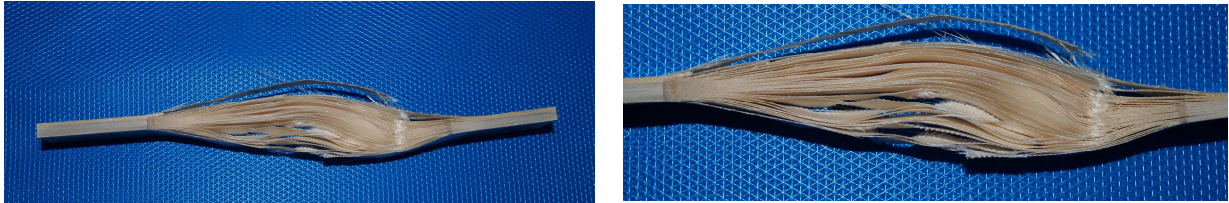
Zu Beginn der Forschungsarbeit wurde das Additiv **V3** als geeignet ausgewählt, das über funktionelle Gruppen kovalent in das Polymernetzwerk integrierbar ist, so dass die antistatische Ausrüstung permanent vorhanden wäre. Bei dem Additiv **V3** handelt es sich um ein flüssiges, farbloses Additiv, das zwei Hydroxylgruppen besitzt. Die industrielle Einmischung von 5 Gew.% **V3** in das Epoxidharzsystem war auf Grund des flüssigen Aggregatzustandes und der hervorragenden Mischbarkeit mit den Harzkomponenten unkompliziert. Die anschließende Fertigung der Lamine verlief auf dem gleichen Weg wie die Fertigung ohne Additiv, eine Änderung des Fertigungsablaufes war also nicht notwendig.

**Tabelle 55:** Mechanische Kennwerte der kleintechnisch gefertigten Lamine mit 5 Gew.% **V3**

Kennwert	Laminat mit V3	Referenzwert
Zugfestigkeit (DIN 53455) [MPa]	311	350
Spaltkraft (DIN 53463) [N]	1260	4400
Druckfestigkeit (DIN 53454) [MPa]	111	330
Biegefestigkeit (DIN 53452) [MPa]	197	500
Elastizitätsmodul (DIN 53452) [MPa]	16100	21500

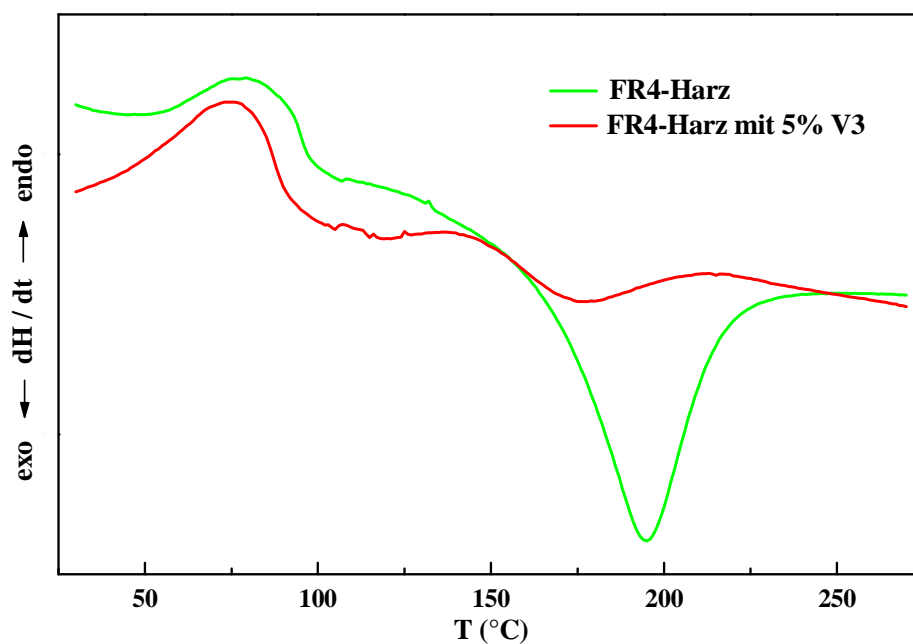
Das Additiv erwies sich allerdings hinsichtlich der antistatischen Ableitfähigkeit (spezifischer Oberflächenwiderstand  $>10^{12} \Omega/\square$ ) und mechanischen Festigkeit als ungeeignet. Die

ermittelten Kennwerte liegen weit unter dem üblichen Niveau dieser Produkte und auch die Standardwerte werden nicht erreicht (Tab. 55).



**Abb. 107:** Aussehen eines Prüfkörpers mit V3 im Querschnitt nach dem Biegeversuch

Auffallend ist, dass die resultierenden Lamine zu einer starken Delaminierung neigen. Bei den Prüfkörpern des Biegeversuches werden die einzelnen Glaslagen sichtbar, da das Harz förmlich herausbröselt (Abb. 107). Es scheint, als ob das Additiv einen starken Einfluss auf die Vernetzungsreaktion des Epoxidharzes hat bzw. diese nahezu verhindert. Auf Grund dieser Vermutung wurden DSC-Messungen der Epoxidharzmischung mit und ohne das Additiv V3 durchgeführt (Abb. 108), wodurch diese Vermutung bestätigt wurde. Die Reaktionsenthalpie der Epoxidhärtung verringert sich von -116.5 J/g auf -19.1 J/g (Tab. 56). Das Duromer mit V3 besitzt somit bedeutend weniger Vernetzungspunkte. Ebenso ist eine Verschiebung der Temperatur des Reaktionsmaximums um ca. 20 °C zu niedrigeren Werten zu beobachten.



**Abb. 108:** Dynamische Differenzkalorimetrie-Analyse mit und ohne Additiv V3

**Tabelle 56:** Einfluss des Additivs **V3** auf die Vernetzungsreaktion

Probe	Fläche [J/g]	Peak [°C]
FR4-Harz	-116.5	194.6
FR4-Harz mit 5 Gew.% <b>V3</b>	-19.1	175.3

Die weiteren Versuche wurden mit CNTs der Firma NANOCYL Typ NC7000 durchgeführt. Da in diesem Fall die Einmischung ins Polymer nur physikalisch erfolgt, kann man einen Einfluss auf die Vernetzungsreaktion weitestgehend ausschließen. Auf Grund des hohen Aspektverhältnisses benötigt man zur antistatischen Ausrüstung nur geringe Füllgrade, wodurch eine Verschlechterung der mechanischen Kennwerte nicht zu erwarten ist. Für die physikalische Einmischung des Additivs wurden wie in 9.2 beschrieben im Labor Versuche realisiert.

Um eine gute Dispergierung der CNTs während der Laminatherstellung auf einer kleintechnischen Anlage zu gewährleisten, wurden für die folgenden Versuche 1.0 Gew.%ige Masterbatches aus NC7000, FR4-Harz und Aceton hergestellt. Dafür wurden 400 g FR4-Harz-Lösung (bezogen auf das Epoxidharzsystem), 4 g NC7000 und 200 mL Aceton 15 min bei 10000 U/min am Scherkraftrührer Dispermat<sup>®</sup> LC2 der Firma VMA-GETZMANN GmbH dispergiert.

Die erste Laminatherstellung mit CNTs erfolgte mit 1 Gew.%igem Masterbatch (Tab. 57). Bei dem Versuch 1 mit einem CNT-Gehalt von 0.01 Gew.% (bezogen auf das Harzsystem), konnten keine vergleichbaren Oberflächenwiderstände im Vergleich zu den Laborversuchen mit Glasgewebe unter 9.2.2 von  $10^9 \Omega/\square$  erhalten werden. Deshalb wurde der Gehalt an CNTs bei der nächsten Laminatherstellung von 0.01 Gew.% auf 0.05 Gew.% (Versuch 2) und 0.10 Gew.% (Versuch 3) erhöht (Tab. 57). Eine Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes war in diesem Fall ebenfalls nicht zu verzeichnen. Bei diesen Versuchen wurde erstmals zur Stabilisierung der CNT-Dispersionen Additol zugesetzt. In anschließend durchgeführten Laborversuchen konnte festgestellt werden, dass sich die Zugabe von Additol negativ auf den resultierenden spezifischen Oberflächenwiderstand auswirkt (siehe 9.2.3 Tab. 54). Bei den nachfolgenden Laminatherstellungen wurde somit auf die Verwendung von Additol verzichtet.

Im Vergleich zur Fertigung im Labor, wo eine Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes zu beobachten war, konnte dies bisher bei der Laminatherstellung

auf der kleintechnischen Anlage nicht umgesetzt werden (Tab. 48). Deshalb wurden auf der Grundlage der in Kapitel 9.2.3 durchgeführten Laborversuche als nächster Schritt verschiedene Parameter der kleintechnischen Versuchsanlage variiert, um die Ursache dafür zu beheben. In Tabelle 58 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Trotz zahlreicher Parameteränderungen konnte die ausschlaggebende Ursache nicht geklärt werden. Zum Beispiel wurde die Streckenlänge zwischen Tauchbad und dem Ofen verlängert, damit den Kohlenstoffnanoröhren genügend Zeit zur Verfügung steht, um sich in der Epoxidharzmatrix nach dem Passieren der Walzen (Druckeinfluss) wieder gezielt auszurichten, bevor eine Fixierung durch die Vorvernetzung im Ofen erfolgt. Der Verzicht auf Additol konnte mit 0.10 Gew.% CNT-Gehalt bezogen auf das Harz zumindest im Prepreg den spezifischen Oberflächenwiderstand erfolgreich absenken, vor allem bei Systemen mit höherem Harzgehalt.

Als nächster Schritt erfolgte die nochmalige Erhöhung des CNT-Gehaltes auf 0.10 Gew.% und 0.15 Gew.% unter Variation der Schubgeschwindigkeit. So konnte der Grad der Vorvernetzung der Prepregs variiert werden, da die Aufenthaltszeit im Ofen unterschiedlich ist. In Tabelle 59 ist zu sehen, dass die resultierende Vorvernetzung des Prepregs (Fluss ist niedriger) bei einer niedrigen Schubgeschwindigkeit höher ist. Die so erhaltenen Prepregs weisen durchweg den gewünschten Bereich des spezifischen Oberflächenwiderstandes auf. Bei den Laminaten ist zwar eine Tendenz einer Absenkung zu verzeichnen, da auch Werte von  $10^9$  und  $10^{10}$  vorhanden sind, aber das Ziel der Dissertation wurde noch nicht erreicht, da diese zum einen nicht reproduzierbar waren und zum anderen die Oberflächenwiderstandsabsenkung nicht ausreichend war. Ein Zusammenhang zwischen der Schubgeschwindigkeit und den erhaltenen spezifischen Oberflächenwiderständen ist nicht zu erkennen. Im Harzaustritt der gefertigten Lamine konnten Oberflächenwiderstände von  $10^5$  -  $10^6$  gemessen werden, dass heißt das reine gehärtete Harz ohne Glas besitzt die antistatische Ausrüstung. Da das Laminat aus ca. 1/3 Epoxidharz und aus 2/3 Glasgewebe besteht, werden wohl bei der bisherigen CNT-Konzentration die gebildeten CNT-Pfade durch das Glasgewebe gestört, so dass die Leitfähigkeit im Laminat niedriger ausfällt.

**Tabelle 57:** Versuchsparameter und Ergebnisse der Laminatherstellung im kleintechnischen Maßstab mit 0.01 Gew.% CNT ohne Additol, mit 0.05 Gew.% CNT mit Additol und 0.10 Gew.% CNT mit Additol

mit 0.01 Gew.% CNT (bezogen auf das Harzsystem), ohne Additol							
Versuchsnummer	Vorschubgeschwindigkeit [m/min]	Temperatur [°C]	Weitere Versuchsparameter	Harzgehalt [%]	Fluss [%]	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ]	
						Prepreg	Laminat
1	1.0	160 °C / 160 °C	-	-	-	$> 10^{12}$	$> 10^{12}$
mit 0.05 Gew.% CNT (bezogen auf das Harzsystem), mit Additol							
2	1.0	160 °C / 160 °C	-	-	-	$> 10^{12}$	$> 10^{12}$
mit 0.10 Gew.% CNT (bezogen auf das Harzsystem), mit Additol							
3	1.0	160 °C / 160 °C	-	-	-	$> 10^{12}$	$> 10^{12}$

**Tabelle 58:** Versuchsparameter und Ergebnisse der Laminatherstellung im kleintechnischen Maßstab mit 0.05 und 0.10 Gew.% CNT ohne Additol

mit 0.05 Gew.% CNT (bezogen auf das Harzsystem), ohne Additol							
Versuchsnummer	Vorschubgeschwindigkeit [m/min]	Temperatur [°C]	Weitere Versuchsparameter	Harzgehalt [%]	Fluss [%]	Spezifischer Oberflächenwiderstand [Ω/□]	
						Prepreg	Laminat
4.1	0.2	135 °C / 140 °C	Verlängerung des Vorlaufs zum Temperaturschacht um 2.1 m (1,3 m bis zu den Quetschwalzen + 0.8 m von den Quetschwalzen bis zum Schacht)	a) 36 b) 30	a) 11 b) 9	> 10 <sup>12</sup>	10 <sup>11</sup>
4.2	0.2	135 °C / 140 °C	Normale Wicklung des Glasgewebes zum Tauchbad	31	9	> 10 <sup>12</sup>	10 <sup>11</sup>
4.3	0.2	135 °C / 140 °C	Verlängerung des Vorlaufs zum Temperaturschacht nach den Quetschwalzen (ca. 1.8 m)	31	9	10 <sup>8</sup>	10 <sup>11</sup>
mit 0.10 Gew.% CNT (bezogen auf das Harzsystem), ohne Additol							
5.1	0.2	135 °C / 140 °C	Umwickeln der Quetschwalzen mit Trennfolie	35	12	> 10 <sup>12</sup>	10 <sup>9</sup>
5.2	0.2	135 °C / 140 °C	Normale Wicklung	36	11	10 <sup>6</sup> – 10 <sup>7</sup>	10 <sup>11</sup> – 10 <sup>12</sup>
5.3	0.2	135 °C / 140 °C	Normale Wicklung, mehr Harzauftrag	43	-	10 <sup>5</sup>	> 10 <sup>12</sup>
5.4	1.0	153 °C / 158 °C	Normale Wicklung	37	11	10 <sup>6</sup>	> 10 <sup>12</sup>

**Tabelle 59:** Versuchsparameter und Ergebnisse der Laminatherstellung im kleintechnischen Maßstab mit 0.10 und 0.15 Gew.% CNT ohne Additol

mit 0.10 Gew.% CNT (bezogen auf das Harzsystem), ohne Additol						
Versuchsnummer	Vorschubgeschwindigkeit [m/min]	Temperatur [°C]	Harzgehalt [%]	Fluss [%]	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ]	
					Prepreg	Harzastritt am Laminat
6.1	0.1	160 °C / 160 °C	37	18	$10^6 - 10^7$	$> 10^{12}$
6.3	0.5	160 °C / 160 °C	36	18	$10^6$	$> 10^{12}$
6.4	1.0	160 °C / 160 °C	40	27	$10^6$	$10^{11}$
mit 0.15 Gew.% CNT (bezogen auf das Harzsystem), ohne Additol						
7.1	0.1	160 °C / 160 °C	36	10	$10^5$	$10^9 - 10^{11}$
7.2	0.5	160 °C / 160 °C	36	16	$10^5$	$> 10^{12}$
7.3	1.0	160 °C / 160 °C	36	16	$10^4 - 10^5$	$10^{10} - 10^{11}$

**Tabelle 60:** Versuchsparameter und Ergebnisse der Laminatherstellung im kleintechnischen Maßstab ohne CNT, mit 0.15, 0.20 und 0.25 Gew.% CNT ohne Additol

ohne CNT, ohne Additol							
Versuchs- nummer	Vorschubge- schwindigkeit [m/min]	Temperatur [°C]	Harzgehalt [%]	Fluss [%]	Spezifischer Oberflächenwiderstand [Ω/□]		
					Prepreg	Laminat	Harzaustritt am Laminat
8.1	1.0	160 °C / 160 °C	35	13	-	-	-
8.2	0.5	160 °C / 160 °C	38	17	-	-	-
8.3	0.1	160 °C / 160 °C	41	7	-	-	-
mit 0.15 Gew.% CNT (bezogen auf das Harzsystem), ohne Additol							
9.1	1.0	160 °C / 160 °C	36	17	10 <sup>6</sup>	> 10 <sup>12</sup>	10 <sup>7</sup>
9.2	0.1	160 °C / 160 °C	39	16	10 <sup>5</sup> – 10 <sup>6</sup>	10 <sup>10</sup> – 10 <sup>12</sup>	-
mit 0.20 Gew.% CNT (bezogen auf das Harzsystem), ohne Additol							
10.1	1.0	160 °C / 160 °C	37	19	10 <sup>5</sup>	10 <sup>11</sup> – 10 <sup>12</sup>	10 <sup>6</sup>
10.2	0.1	160 °C / 160 °C	37	6	10 <sup>5</sup>	10 <sup>10</sup> – 10 <sup>11</sup>	-



mit 0.25 Gew. % CNT (bezogen auf das Harzsystem), ohne Additol							
Versuchsnummer	Vorschubgeschwindigkeit [m/min]	Temperatur [°C]	Harzgehalt [%]	Fluss [%]	Spezifischer Oberflächenwiderstand [Ω/□]		
					Prepreg	Laminat	Harzaustritt am Laminat
11.1	1.0	160 °C / 160 °C	36	17	10 <sup>4</sup> – 10 <sup>5</sup>	10 <sup>11</sup> – 10 <sup>12</sup>	10 <sup>4</sup>
11.2	0.1	160 °C / 160 °C	36	14	10 <sup>4</sup> – 10 <sup>5</sup>	10 <sup>7</sup> – 10 <sup>11</sup>	-

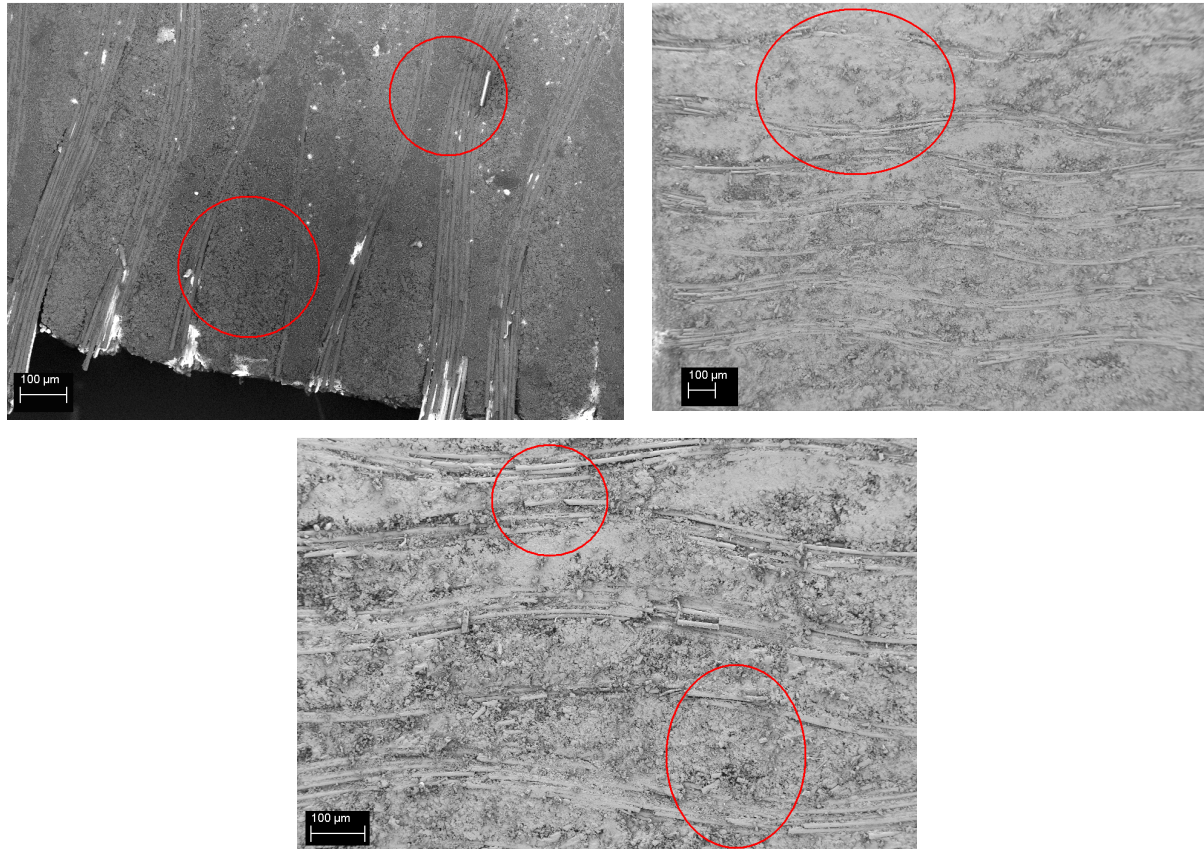
Tabelle 61: Mechanischen Kennwerte der Lamine mit NC7000

Kennwert	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 5.3	Versuch 5.4	Versuch 23.11.2010	Versuch 10.2	Referenz
Zugfestigkeit (DIN 53455) [MPa]	355	366	468	517	435	380	350
Spaltkraft (DIN 53463) [N]	-	3400	-	-	-	-	4400
Druckfestigkeit (DIN 53454) [MPa]	-	448	-	-	-	-	330
Biegefestigkeit (DIN 53452) [MPa]	542	599	792	803	651	569	500
Elastizitätsmodul (DIN 53452) [MPa]	-	22300	-	-	-	20900	21500

Zur Behebung des Problems wird die CNT-Konzentration bei der Herstellung der nächsten duroplastischen Schichtstoffe weiter erhöht.

Auf Grund des steigenden Füllgrades an CNTs wurde bei den folgenden Laminatherstellungen ein 3 Gew.%iges CNT-Masterbatch (bezogen auf das Harzsystem) verwendet. Dafür wurden 300 g FR4-Harz-Lösung, 9 g NC7000 und 350 mL Aceton 15 min bei 10000 U/min am Scherkraftrührer Dispermat<sup>®</sup> LC2 der Firma VMA-GETZMANN GmbH dispergiert. Die Ergebnisse der Schichtstofffertigungen sind in Tabelle 60 zusammengestellt. Mit Zunahme des CNT-Gehaltes sinkt der spezifische Oberflächenwiderstand der Prepregs und ebenso ist bei den daraus hergestellten Laminaten eine Tendenz zur Absenkung zu erkennen. Allerdings besitzen die spezifischen Oberflächenwiderstandswerte der Lamine eine hohe Schwankungsbreite, so dass eine reproduzierbare Fertigung von Laminaten mit einem definierten spezifischen Oberflächenwiderstand nicht möglich wäre. Mit der Abnahme der Schubgeschwindigkeit steigt der Harzgehalt der gefertigten Prepregs, der Fluß verringert sich und der spezifische Oberflächenwiderstand sinkt ab. Auf Grund der großen Schwankungsbreite der erhaltenen spezifischen Oberflächenwiderstände muss der Einfluss der Verarbeitungsbedingungen weiterführend untersucht werden, doch auf Grund der Ergebnisse lässt sich feststellen, dass der Grad der Vorvernetzung (Fluss) und der Harzgehalt der hergestellten Prepregs (differenzierende Schubgeschwindigkeiten) einen bedeutenden Einfluss auf die resultierenden antistatischen Eigenschaften der daraus gepressten Lamine besitzt.

Die Kennwerte einiger gefertigter Lamine im Vergleich zu einer Referenz sind in Tabelle 61 zusammengestellt. Die Einbringung von CNTs führt zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit und der Biegefestigkeit im Material. Für ein Laminat des Versuches 2 wurden weitere mechanische Prüfungen durchgeführt. Hierbei war eine Erhöhung der Druckfestigkeit, aber eine Erniedrigung der Spaltkraft zu beobachten. Um konkretere Aussagen über diese Kennwerte in Bezug auf die Einarbeitung von Kohlenstoffnanoröhren treffen zu können, müssen noch weitere Proben gemessen werden.



**Abb. 109:** REM-Aufnahmen von Schnittstellen der auf der kleintechnischen Anlage gefertigten Lamine mit 0.25 Gew.% Nanocyl NC7000

Von den Laminaten mit 0.25 Gew.% CNTs wurden Bilder mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) aufgenommen (Abb. 109). In den Aufnahmen sind die einzelnen Glaslagen sichtbar, die in die Epoxidharzmatrix eingebettet sind. Die Glaslagen verlaufen allerdings durch den erfolgten Pressprozess während der Laminatfertigung nicht geordnet zueinander, dadurch sind maximale und minimale Abstände (einige rot gekennzeichnet) zu beobachten. In einem Bereich minimalen Abstandes der Glaslagen ist somit weniger Epoxidharz vorhanden, daraus resultieren auch weniger CNTs. Dies führt zu einer Verschlechterung der Leitfähigkeit in diesem Gebiet, was sich dann makroskopisch auf die Werte des spezifischen Oberflächenwiderstandes einer gesamten Laminatplatte auswirken kann, da an dieser Stelle der Weitertransport der Elektronen nicht gegeben ist. Dies könnte ein Grund für die schlechte Reproduzierbarkeit der erhaltenen Oberflächenwiderstände sein. Der Fertigungsprozess müsste diesbezüglich näher untersucht werden.

Ebenso wurden zur Überprüfung der homogenen Verteilung der CNTs innerhalb des Laminates elektronenmikroskopische Aufnahmen nach [99] angefertigt. Gearbeitet wurde dabei mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und dem InLens-Detektor. Unter diesen

Maßgaben können die CNTs als leuchtende Gebilde sichtbar gemacht werden. Allerdings gelang auch unter diesen Bedingungen keine qualitativ hochwertige Aufnahme des Glasfaserverbundes. Zum einen ist die Konzentration der Kohlenstoffnanoröhren sehr gering und zum anderen stört die Anwesenheit der Glasfasern, da diese die gesamte Matrix zum Leuchten bringen.

Im Rahmen der Dissertation ist gezeigt worden, dass eine antistatische Ausrüstung von Epoxidharz-Laminaten durch die Einbringung von CNTs ohne nachteilige Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften möglich ist. Allerdings war festzustellen, dass die erhaltenen Ergebnisse der Laborversuche sich von den auf einer kleintechnischen Anlage durchgeführten Versuchen stark unterscheiden. Ebenso konnten auf der kleintechnischen Anlage trotz gleicher Versuchsparameter nur Epoxidharz-Lamine mit einem großen Schwankungsbereich der spezifischen Oberflächenwiderstände erhalten werden. Zur zielführenden Anwendung müssen deshalb weitere Untersuchungen im Labor unter Einbeziehung weiterer Parameter realisiert werden. So wäre zum einen die Durchführung von Pressversuchen unter Variation der Gelierzeit und des Flusses (Vorvernetzungsgrades) der verwendeten Prepregs denkbar, da bisher der Einfluss des Pressvorganges auf die erhaltenen Oberflächenwiderstände nicht untersucht wurde. Zum anderen wird vermutet, dass das System aus Epoxidharz und CNTs eine Perkolationsschwelle in einer sehr engen Füllstoffkonzentration besitzt, so dass die Einstellung des benötigten Oberflächenwiderstandsbereiches sehr schwierig ist. Durch die Verwendung einer Kombination von Leitfähigkeitsadditiven (z.B. CNT und Carbon Black) mit unterschiedlichen Eigenschaften (Partikelgröße und Teilchengometrie), wäre eine Verbreiterung des Perkulationsbereiches denkbar.

## 10 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

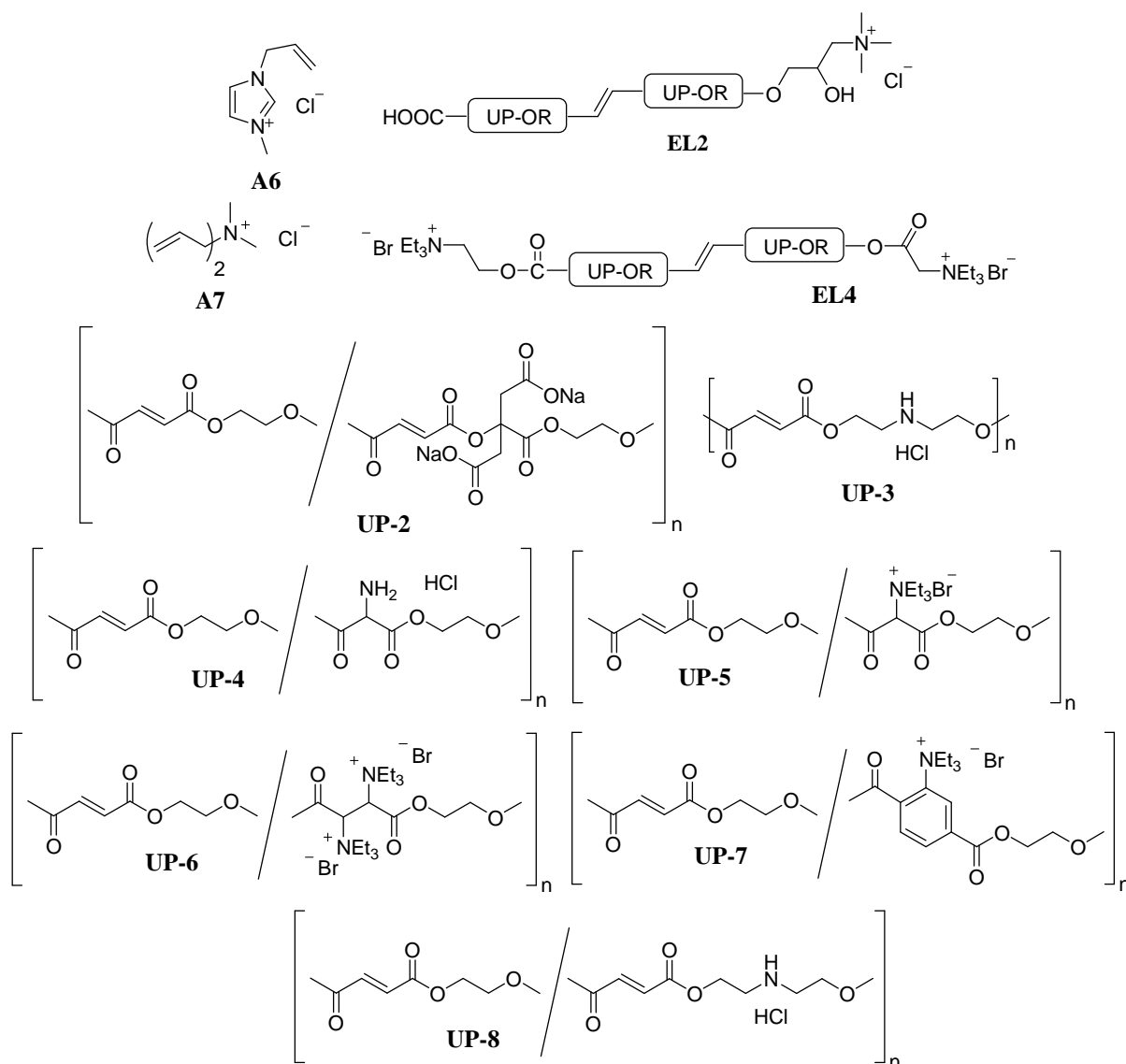
Da Kunststoffe im Allgemeinen einen spezifischen Oberflächenwiderstand von  $>10^{12} \Omega/\square$  besitzen, müssen die Materialien zur Vermeidung von elektrostatischen Aufladungen bei Bauelementen der Elektroindustrie antistatisch ausgerüstet werden. Durch elektrostatische Aufladungen können die Bauelemente eine Beeinträchtigung ihrer Funktion erfahren und Personen gefährden. Weiterhin ermöglicht die Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes eine elektrostatische (Pulver-)Lackierung.

Für die Herstellung von Kunststoffen mit kleinem spezifischen Durchgangswiderstand ist der Zusatz von leitenden Substanzen, wie z. B.: Leitfähigkeitsruß, Graphit, Eisenoxid-, Kupfer- oder Aluminiumteilchen, metallisierte Glasfasern oder -kugeln, Edelstahlfasern oder Kohlenstofffasern, üblich. Die Substanzen werden dabei physikalisch in die Polymermatrix eingemischt. Je höher der Volumenanteil der Additive für die benötigte Ableitfähigkeit bezogen auf die Gesamt Rezeptur ist, desto größer ist jedoch auch der Einfluss dieser Additive auf die mechanischen Eigenschaften in Relation zum unadditivierten Ausgangsmaterial. Unterschiedliche Polaritäten und Oberflächenspannungen von Additiv und Matrix bedingen zudem Probleme bei der Homogenisierung der Additive in der Matrix. Eine homogene Verteilung über das Volumen ist jedoch Voraussetzung dafür mit möglichst wenig Additiv die Perkolationschwelle zu erreichen. Aus dieser Sicht hat sich eine reaktive Ankopplung von leitfähigen Gruppen an Matrix- oder sonstige geeignete Rezepturbestandteile in der Vergangenheit, z.B. für MDF<sup>[88]</sup>, als erfolgreicher Weg erwiesen. Ziel war es, dieses Konzept auf duroplastische Kunststoffe zu übertragen und dessen spezifischen Oberflächenwiderstand von  $>10^{12} \Omega/\square$  abzusenken. Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Materialien SMC (Sheet molding compound) und Epoxidharzlaminate eine antistatische Ausrüstung erhalten.

### 10.1 UNGESÄTTIGTE POLYESTERHARZE / SMC

Da SMC auf Grund seiner chemischen Struktur ausgezeichnete isolierende Eigenschaften besitzt, muss durch den Zusatz von Leitfähigkeitsadditiven eine Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes mindestens in einen Bereich von  $10^9 \Omega/\square$  realisiert werden. Es kamen sowohl kommerziell verfügbare Substanzen zum Einsatz, die lediglich physikalisch eingemischt werden konnten, aber auch niedermolekulare und polymere Additive die durch

das Vorhandensein von reaktiven C-C-Doppelbindungen befähigt sind, in das polymere Netzwerk integriert zu werden. Eine Übersicht der Strukturen der Antistatikadditive in Favoritenstellung ist in Abbildung 110 zusammengestellt. Es konnte die Synthese von Polyelektrolyten mit der Struktur ungesättigter Polyester durch Polymeraufbaureaktionen und ebenso von endgruppenfunktionalisierten ungesättigten Polyestern durch polymeranaloge Umsetzungen realisiert werden. Bei fast allen Syntheseprodukten konnten niedrige spezifische Oberflächenwiderstände der Reinsubstanzen nachgewiesen werden.



**Abb. 110:** Strukturen der Antistatikadditive für eine Antistatikausrüstung von SMC in Favoritenstellung

Die bevorzugten monomeren und polymeren Additive wurden anschließend hinsichtlich ihrer antistatischen Wirksamkeit zuerst im UP-Harz der verwendeten SMC-Rezeptur und zur

Untersuchung weiterer Eigenschaften und ihrer antistatischen Wirksamkeit in einer vereinfachten SMC-Rezeptur (ohne Glasfaser und Eindickmittel) überprüft. Mit den Additiven **EL4** und **UP-2-6** erfolgte bis zu einem Massenanteil von 10 Gew.% keine ausreichende Erniedrigung des Widerstandswertes in der vereinfachten SMC-Rezeptur. Diese beiden Antistatika sind also für das Material SMC nicht geeignet. Von den Kondensaten **UP-3-3** und **UP-6-2** müssen lediglich maximal 5 Gew.% eingebracht werden, um in einen Widerstandsbereich von  $10^9 \Omega/\square$  zu gelangen. Die restlichen polymeren Additive besitzen annähernd vergleichbare Fähigkeiten, sind aber schlechter für eine zielführende Antistatikausrüstung geeignet als **UP-3-3** und **UP-6-2**. Um die erforderlichen Widerstände zu erreichen, werden ~ 7.5 Gew.% Additivzusatz benötigt.

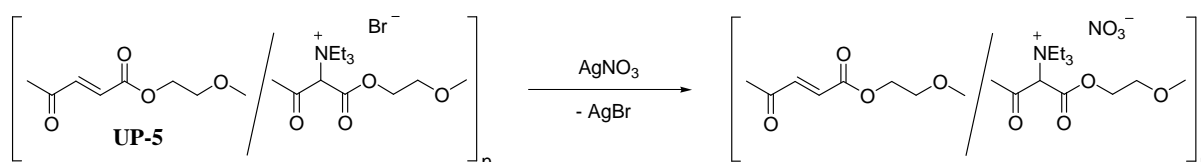
**Tabelle 62:** Gesamtüberblick der Eigenschaften der getesteten Additive

Additiv	Farbe	Antistatische Wirkung	Reaktivität	Einfluss auf die Viskosität	Masserückstand bei 160 °C/190 °C
<b>A6</b>	<b>++</b>	<b>++</b>	<b>++</b>	n.b.	81%/81%
<b>A7</b>	<b>++</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	n.b.	82%/78%
<b>EL2</b>	<b>--</b>	<b>+</b>	<b>++</b>	<b>+</b>	93%/92%
<b>EL4</b>	<b>--</b>	<b>--</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	92%/87%
<b>UP-2-6</b>	<b>++</b>	<b>--</b>	<b>+</b>	<b>--</b>	94%/90%
<b>UP-3-3</b>	<b>+</b>	<b>++</b>	<b>+</b>	<b>--</b>	89%/85%
<b>UP-4-3</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>++</b>	81%/71%
<b>UP-5-3</b>	<b>++</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>++</b>	97%/95%
<b>UP-6-2</b>	<b>++</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	96%/89%
<b>UP-7-2</b>	<b>++</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	91%/83%
<b>UP-8</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>--</b>	87%/76%

(**+** gut, **++** sehr gut, **-** schlecht, **--** sehr schlecht)

Bei Betrachtung der antistatischen Wirksamkeit der Additive im Zusammenhang mit deren Struktur, lassen sich keine systematischen Abhängigkeiten erkennen. Die größte Absenkung

des spezifischen Oberflächenwiderstandes zeigte der ungesättigte Polyester **UP-6-2**, da er pro Molekül zwei ionische Gruppen trägt. Das Additiv **UP-3-3** besaß eine bessere antistatische Wirksamkeit als das äquivalente Copolymer **UP-8** bei gleicher Additivkonzentration. Diese Phänomene lassen sich mit der Perkolationstheorie begründen. Bei beiden Antistatikadditiven (**UP-3-3**, **UP-6-2**) kann das Perkulationsnetzwerk für den Transport der Ladungen aufgrund der größeren Dichte der Netzwerkpunkte besser aufgebaut werden. Da sowohl **UP-3-3** mit dem Gegenion Chlorid als auch **UP-6-2** mit dem Gegenion Bromid hervorragende antistatische Eigenschaften zeigen, ist keine Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom vorhandenen Gegenion des Elektrolyten zu erkennen. Zukünftig sollte aber ein Austausch der Halogenidionen gegen halogenfreie Anionen favorisiert werden (Beispiel Abb. 111).



**Abb. 111:** Herstellung eines halogenfreien Additives für die Antistatikausrüstung von SMC durch Anionenaustausch

In Tabelle 62 sind alle relevanten Eigenschaften dieser Leitfähigkeitsadditive bezogen auf das Material SMC zusammengefasst. Bei Betrachtung der Gesamtheit aller Eigenschaften stellen die niedermolekularen Additive **A6** und **A7**, das durch polymeranalogue Reaktionen erhaltene Additiv **EL2** und die durch Polymeraufbaureaktionen erhaltenen Additive **UP-4-3**, **UP-5-3** und **UP-6-2** eine gute Option für die Realisierung einer antistatischen Ausrüstung des SMC-Materials dar. Allerdings besitzen die Additive **A6**, **A7** und **UP-4-3** eine geringere thermische Stabilität unter den Verarbeitungsbedingungen. Nach dem gegenwärtigen Stand der Arbeiten sind somit **EL-2**, **UP-6-2** und **UP-5-3** als Vorzugsvarianten anzusehen.

Als nächster Schritt wird deshalb die Testung der Additive **A6**, **A7**, **EL2**, **UP-4-3**, **UP-5-3** und **UP-6-2** mittels von Hand gefertigter SMC-Platten empfohlen. Auf diese Weise könnte der Einfluss auf die Reifephase untersucht werden und gleichzeitig die antistatische Wirksamkeit im kompletten SMC geprüft werden. Anschließend sollte, falls erforderlich, eine Anpassung der SMC-Rezeptur an das beste Antistatikadditiv erfolgen.

Als weitere Möglichkeit ein matrixverträgliches Antistatikadditiv zu erhalten, könnte die Synthese von Copolymeren auf der Basis von UP-Harzen nach [101] realisiert werden. Dort erfolgte die Darstellung von Copolymeren aus ungesättigten Polyestern mit



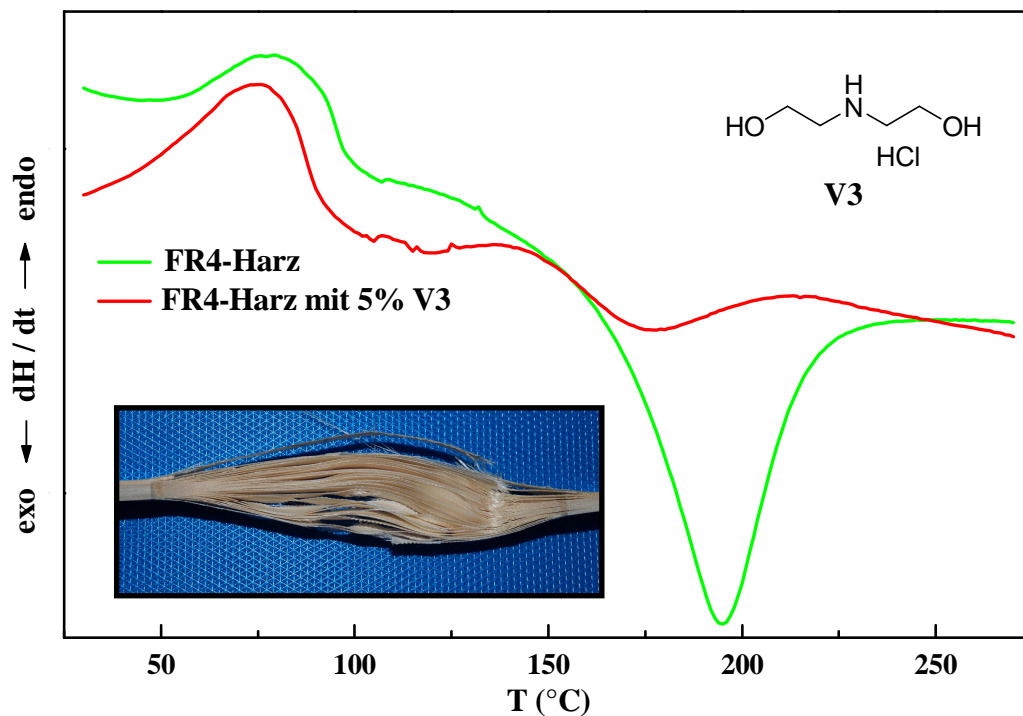
endgruppenfunktionalisierten Polybutadienen (hydroxyl- und carboxylfunktionalisiert). Dies könnte man auf die Thematik übertragen, indem die zur Verfügung stehenden Endgruppen der ungesättigten Polyester **UP-2** – **UP-9** mit denen des UP-Harzes der SMC-Rezeptur umgesetzt werden. So wäre es möglich Polyelektrolyte auf Basis ungesättigter Polyester herzustellen, die eine geringere Anzahl an Endgruppen aufweisen und zudem mit der Matrix gut verträglich sind.

Als weitere Möglichkeit einer antistatischen Ausrüstung des Materials SMC wäre eine Oberflächenmodifizierung mit einem leitfähigen Primer denkbar. Da mit Hilfe von DSC-Messungen an gepressten SMC-Bauteilen festgestellt worden ist, dass diese signifikante Restreaktivitäten besitzen, die Probleme im Lackierprozess bedingen könnten.<sup>[76]</sup> Durch einen Temperprozess oder eine Behandlung mit Elektronenstrahlung können diese Restreaktivitäten beseitigt werden. Bei einer Elektronenstrahlbehandlung wäre im gleichen Zuge auch eine antistatische Ausrüstung von SMC denkbar, indem man auf das SMC-Material einen leitfähigen Primer aufträgt, der elektronenstrahlhärtend ist. Somit würde man in einem Schritt das SMC-Material nachhärten und die antistatische Ausrüstung für eine Pulverlackierung realisieren.

## 10.2 EPOXIDHARZE

Das zweite Ziel der Dissertation war die Entwicklung eines Verbundmaterials auf Epoxidharzbasis, dessen spezifischer Oberflächen- und Durchgangswiderstand im Bereich zwischen  $10^6 \Omega/\square$  bis  $10^8 \Omega/\square$  (Normalklima) liegt und der dadurch für die Herstellung von Elektronikbauteilen geeignet ist. Basierend auf den Erkenntnissen zum SMC, wurden bei der Entwicklung der Epoxidharzlaminate mit definiert einstellbaren antistatischen Eigenschaften Additive getestet, die durch vorhandene funktionelle Gruppen zur Einbindung in die Polymermatrix befähigt sind. Dies wäre hinsichtlich der Permanenz der Eigenschaften von Vorteil, aber es hat sich gezeigt, dass der Einfluss auf die Härtingsreaktion des Epoxidharzsystems sehr groß sein kann. Das Antistatikadditiv Diethanolamin Hydrochlorid (**V3**) besitzt zwar die Möglichkeit kovalent in das Polymernetzwerk integriert zu werden und zeigte eine erfolgreiche Absenkung des Oberflächenwiderstandes im Rahmen von Laborversuchen. Bei der industriellen Laminatfertigung besaß **V3** keinerlei antistatische

Fähigkeit und wirkte sich zusätzlich nachteilig auf die mechanische Festigkeit aus. Die resultierenden Lamine neigten durch den starken Einfluss des Additives **V3** auf die Vernetzungsreaktion zu einer starken Delaminierung. Die Reaktionsenthalpie sank und das Reaktionsmaximum wurde zu niedrigeren Temperaturen verschoben (Abb. 112).



**Abb. 112:** Dynamische Differenzkalorimetrie-Analyse mit und ohne Additiv **V3**, kleines Bild: Aussehen eines Prüfkörpers mit **V3** im Querschnitt nach dem Biegeversuch

Deshalb wurden bei der Bearbeitung der Thematik CNTs als Antistatikadditiv favorisiert. Diese haben den Vorteil, dass die benötigte Additivkonzentration sehr gering ist und ein Einfluss auf die komplexe Härtingsreaktion ausgeschlossen werden kann. Eine antistatische Ausrüstung von Epoxidharz-Laminaten durch die Einbringung von CNTs war ohne nachteilige Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften möglich. Die Ergebnisse der durchgeführten Zug- und Biegeversuche zeigten keine Verschlechterung der mechanischen Kennwerte, sondern zum Teil sogar deren Verbesserung. Allerdings musste festgestellt werden, dass die erhaltenen Ergebnisse der Laborversuche sich von den auf der kleintechnischen Anlage durchgeführten Versuchen stark unterschieden. Bisher konnte auf der kleintechnischen Anlage nur in den mit CNTs gefertigten Prepregs die gewünschte Oberflächenwiderstandsabsenkung in den Bereich zwischen  $10^6 \Omega/\square$  bis  $10^8 \Omega/\square$  realisiert werden. Der spezifische Oberflächenwiderstand in den aus den Prepregs gefertigten

Laminaten ist noch zu hoch bzw. konnte nicht reproduzierbar erhalten werden. Trotz gleicher Versuchsparameter resultieren nur Epoxidharz-Lamine mit einem großen Schwankungsbereich des spezifischen Oberflächenwiderstandes.

Zur Erreichung der Zielstellung sind deshalb weitere Laboruntersuchungen unter Einbeziehung weiterer Parameter notwendig. Während des Pressvorganges sind die leitfähigen Netzwerke, die im Prepreg durch eine Absenkung des Oberflächenwiderstandes reproduzierbar erhalten werden konnten, aufgrund thermischer und mechanischer Einwirkung offensichtlich wieder irreversibel zerstört worden. Somit wäre die Durchführung von Pressversuchen unter Variation der Gelierzeit und des Vorvernetzungsgrades der verwendeten Prepregs sinnvoll, da bisher der Einfluss des Pressvorganges auf die erhaltenen Oberflächenwiderstände nicht untersucht wurde. Zum anderen wird vermutet, dass das System aus Epoxidharz und CNTs eine Perkolationsschwelle in einem sehr engen Füllstoffbereich besitzt, so dass die Einstellung des benötigten Oberflächenwiderstandsbereiches sehr schwierig ist. Deshalb stellt die Verbreiterung der Perkolationsschwelle eine weitere Möglichkeit dar. Denn je steiler der Anstieg beim Übergang vom unterperkolativen Bereich zum überperkolativen Bereich ist, desto anfälliger reagieren die eingestellten antistatischen Eigenschaften dort auf minimale Veränderungen der Verarbeitungsparameter. Durch die Schaffung eines flacheren Anstieges in diesem Gebiet lässt sich die Leitfähigkeit exakter auf die gewünschte Größenordnung einstellen.<sup>[29]</sup> Dies gelingt durch die Kombination von Leitfähigkeitadditiven mit unterschiedlichen Eigenschaften hinsichtlich Partikelgröße und Geometrie. Aufgrund der differenzierenden Eigenschaften der kombinierten Additive, reagieren diese verschieden auf herrschende Strömungs- und Scherkräfte während der Herstellung und ergänzen sich somit bei der Ausbildung des Perkulationsnetzwerkes. Als Beispiel für dieses Phänomen konnte die Stabilität und Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeit durch die Verwendung von Rußmischungen (Carbon Black) mit gezielt unterschiedlicher Morphologie verbessert werden.<sup>[26]</sup>

Bei Gelingen dieses Vorhabens auf der kleintechnischen Versuchsanlage muss anschließend überprüft werden, ob die erhaltenen Ergebnisse sich auch großtechnisch umsetzen lassen.

## **IV EXPERIMENTELLER TEIL**

## 11 ALLGEMEINE ANGABEN

### 11.1 REAKTIONSFÜHRUNG

Alle Reaktionen wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt.

### 11.2 VERFAHREN UND MESSTECHNIK

#### Schmelzpunktbestimmung

Zur Messung der Schmelzpunkte wurde das Schmelzpunktbestimmungsgerät Leica Galen III (Heiztischmikroskop nach Boetius) verwendet. Die erhaltenen Schmelzpunkte wurden mittels einer Doppelbestimmung erhalten und sind unkorrigiert.

#### Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Für die Aufnahme der NMR-Spektren kam ein Avance III 500 NMR-Spektrometer der Firma BRUKER bei 500.13 MHz für  $^1\text{H}$  und 125.75 MHz für  $^{13}\text{C}$  zum Einsatz. Im experimentellen Teil sind die chemischen Verschiebungen  $\delta$  in [ppm] und die Kopplungskonstanten  $J$  in [Hz] aufgeführt. Die Zahl der Wasserstoffatome wurde durch Integration bestimmt. Während der Messung diente das Wasserstoffrestsignal des Lösungsmittels als interner Standard. Folgende Abkürzungen wurden bei der Auswertung der  $^1\text{H}$ -NMR Signale verwendet: br = breit, s = Singulett, d = Dublett, dd = doppeltes Dublett, t = Triplett, und m = Multiplett.

#### Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse wurde mit einer TGA Q5000 der Firma TA INSTRUMENTS unter Luft in einem Temperaturbereich von RT bis 800 °C mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Es wurde zwischen 8 bis 20 mg Probe auf drei Kommastellen genau eingewogen. Die Kalibrierung erfolgte mit Hilfe von Curie-Temperatur Standards.

#### FT-IR-Spektren

Das verwendete FT-IR-Messgerät stammt von der Firma BRUKER, Modell VERTEX 80V mit einer Golden Gate Diamant ATR-Einheit. Die Aufnahmen erfolgten in einem

Wellenzahlenbereich zwischen 4000 - 600  $\text{cm}^{-1}$  mit 32 Scans je Messung und einer Auflösung von 4  $\text{cm}^{-1}$ . Die charakteristischen Banden sind als Wellenzahlen in [ $\text{cm}^{-1}$ ] angegeben.

### **Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)**

Die DSC-Analysen wurden mit einem DSC Q1000 der Firma TA INSTRUMENTS unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in einem Aluminiumtiegel mit gelochtem Deckel in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 250 °C mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min unter zweimaligem Aufheizen und Abkühlen durchgeführt. Es wurde zwischen 10 bis 20 mg Probe auf vier Kommastellen genau eingewogen. Die Kalibrierung der Temperatur und Wärmemenge erfolgte mit Indium und die der Wärmekapazität mit Saphir.

### **Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

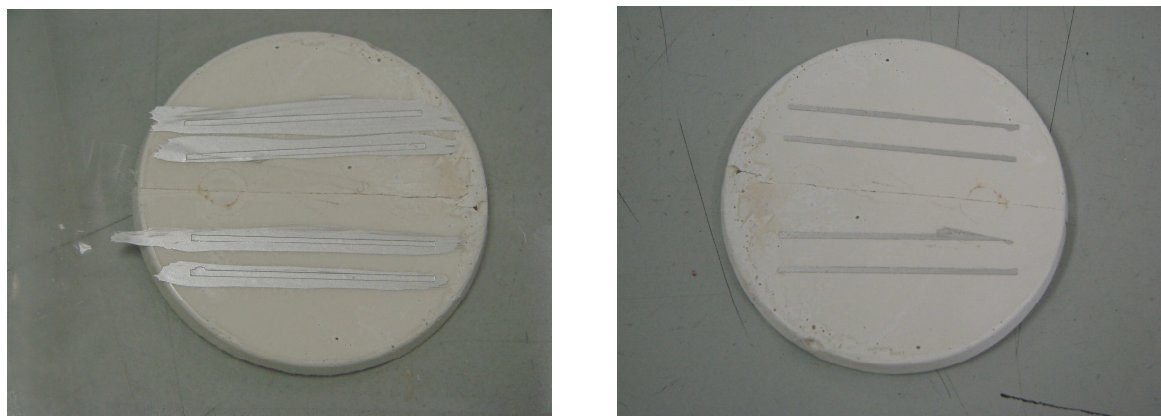
Die Präparation der Materialien erfolgte je nach Beschaffenheit (Härte, Vorhandensein von Glasfasern) mit dem Trennschleifaufsatz einer Kleinbohrmaschine oder als Kryobruch. Die so erhaltenen Proben wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie mit einem REM Ultra 55 Plus der Firma ZEISS untersucht. Bei Vorhandensein von CNTs wurde mit dem In-Lens-Detektor gearbeitet. SMC-Materialien wurden mit Platin gesputtert (3 – 5 nm) und mit dem Sekundärelektronen-Detektor untersucht.

### **Oberflächenwiderstand**

Das Hochohmwiderstandsmessgerät HM 307 D der Firma FETRONIC mit einer Ringelektrode wurde zur Bestimmung des absoluten Oberflächenwiderstandes im LEIBNIZ-INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG DRESDEN E.V. verwendet. Die Messung des Oberflächenwiderstandes R erfolgte nach einer Klimakonditionierung der verschiedenen Proben von Kapitel II und III im Trocken- (20 °C, 35% relative Luftfeuchte) und Normalklima (23 °C, 50% relative Luftfeuchte)<sup>[100]</sup> im Klimaschrank KBF 240 der Firma BINDER. Empfehlungen zur Dauer und Art der Konditionierung wurden der Norm DIN-EN-ISO 3915<sup>[101]</sup> entnommen und auf mindestens 16 Stunden festgelegt.

Die bei der Firma POLYTEC COMPOSITES GERMANY GMBH hergestellten Probekörper sind für eine Oberflächenwiderstandsmessung mittels Hochohmwiderstandsmessgerät HM 307 D der Firma FETRONIC zu klein, deswegen wurde mit Hilfe einer Schablone Leitlack (Silberlack) appliziert und getrocknet (Abb. 113). Mit Hilfe der zwei resultierenden Leitlackstreifen, die eine Spaltelektrode bilden, konnte der absolute Oberflächenwiderstand mit dem

Widerstandsmessgerät PATO 12 der Firma DR. THIEDIG bei Raumklima (entspricht in etwa dem Trockenklima) bestimmt werden. Die Proben wurden dabei mindestens 16 h nach dem Pressen bei Raumklima gelagert, dieses entspricht in etwa Normalklima.



**Abb. 113:** Applikation von Leitlackstreifen auf einem SMC-Probekörper, links: Schablone und applizierter Leitlack, rechts: resultierende Leitlackstreifen

Um die gemessenen absoluten Oberflächenwiderstände von beiden Geräten vergleichen zu können, erfolgte die Umrechnung in den spezifischen Oberflächenwiderstand  $\rho_s$ . Das Produkt des absoluten Oberflächenwiderstandes  $R$  und die Konstante der effektiven Fläche der Elektrode  $k_F$  ergeben den spezifischen Widerstand.

#### Ringelektrode

$$k_F = \frac{\pi \cdot d_0}{b}$$

mit  $d_0 = 55 \text{ mm}$  und  $b = 5 \text{ mm}$

$$\rho_s = 34.6 \cdot R$$

#### Spaltelektrode

$$k_F = \frac{a}{b}$$

mit  $a = 40 \text{ mm}$  und  $b = 5 \text{ mm}$

$$\rho_s = 8 \cdot R$$

### Hydroxyl-, Säure- und Iodzahl

Die **Säurezahl** gibt die Menge Kaliumhydroxid in mg an, die unter den festgelegten Bedingungen erforderlich ist, um 1 g der zu untersuchenden Probe zu neutralisieren.<sup>[102]</sup> Die Bestimmung der Säurezahl wurde nach DIN 53402 durchgeführt. Dafür wurden in einem 100 mL Becherglas hoher Form 1 - 2 g Probe in ca. 60 mL eines Lösungsmittelgemisches aus Aceton und Wasser (1:1) gelöst und der Endpunkt potentiometrisch ermittelt. Auf die Bestimmung des Blindwertes des reinen Lösungsmittelgemisches wurde auf Grund des sehr geringen Verbrauches an 0.1 M ethanolischer KOH verzichtet. Der Titer der Maßlösung wurde unter Verwendung von Benzoesäure gelöst in absolutem Ethanol bestimmt.

Die Berechnung der Säurezahl erfolgte nach der Gleichung:

$$SZ = \frac{V \cdot 5.6107}{E}$$

V	Verbrauch [mL]
E	Einwaage [g]

Unter der **Hydroxylzahl** wird diejenige Menge Kaliumhydroxid in mg verstanden, die der bei der Acetylierung von 1 g Substanz gebundenen Menge Essigsäure äquivalent ist.<sup>[103]</sup> Die Bestimmung der Hydroxylzahl wurde angelehnt an DIN 53240 durchgeführt. Die Einwaage von ca. 2 g Probe wurde in einem 150 mL Erlenmeyerkolben mit Schliff vorgenommen. Die Herstellung des Acetylierungsgemisches erfolgte aus 44 g Essigsäureanhydrid und 500 mL Pyridin. Nach Zugabe von 10 mL Acetylierungsgemisch und 10 mL Pyridin zur Probe wird unter mäßigem Sieden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung fügt man durch den Kühler 10 mL Xylol, 25 mL destilliertes Wasser und 25 mL Aceton in der genannten Reihenfolge zu. Zur Bestimmung des Blindwertes  $V_B$  verfährt man analog, wobei das Erhitzen entfällt. Der Titer der Maßlösung wurde unter Verwendung von Benzoesäure, gelöst in Ethanol, bestimmt.

Die Berechnung der Hydroxylzahl erfolgte nach der Gleichung:

$$OHZ = \frac{(V_B - V) \cdot 56.107}{E} + SZ$$

$V_B$	Blindwert [mL]
V	Verbrauch [mL]
E	Einwaage [g]
SZ	Säurezahl [mg/g]

Die **Iodzahl** ist eine Kennzahl, die ausdrückt, welche Menge Halogen in g Iod unter festgelegten Bedingungen an 100 g der Probe angelagert wird. Sie stellt ein Maß für die Gesamtheit der enthaltenen Doppelbindungen in der Probe dar.<sup>[104]</sup> Sie wurde entsprechend der Applikation Nr. 141/3 der Firma METROHM durchgeführt. Es wurden ca. 1 g Probe in einen Erlenmeyerkolben mit Schliff eingewogen und in 20 mL Eisessig gelöst. Nach Zugabe von 5 mL Wijs-Lösung und 10 mL 3 Gew.%ige Magnesiumacetatlösung in Eisessig wird der Kolben verschlossen und für genau 5 min dunkel gelagert. Anschließend gibt man 15 mL 10 Gew.%ige wässrige Kaliumiodidlösung zu, spült mit dest.  $H_2O$  quantitativ in ein Becherglas und titriert sofort mit 0.1 M Natriumthiosulfatlösung den Iodüberschuss zurück. Zur Bestimmung des Blindwertes  $V_B$  verfährt man analog.



Die Berechnung der Iodzahl erfolgte nach der Gleichung:

$$IZ = \frac{(V_B - V) \cdot 1.269}{E}$$

$V_B$	Blindwert [mL]
$V$	Verbrauch [mL]
$E$	Einwaage [g]

Die potentiometrische Titration der drei Kennzahlen erfolgte mit einem Titrand 808 der Firma METROHM.

### Wassergehalt

Die quantitative Wasserbestimmung erfolgte mit Hilfe des Karl-Fischer-Verfahrens durch eine Titration mit dem Coulometer 831 KF gekoppelt mit einem Thermoprep 832 KF und einem Ti Stand 703 der Firma METROHM. Dafür wurde die Probe nicht gelöst, sondern das Wasser wurde aus der Probe durch Erhitzen ausgetrieben und dann elektrochemisch bestimmt. Die Einwaage betrug ca. 200 mg.

### Viskosität

Die Bestimmung der Viskosität der drei FR4-Harz-Chargen wurde mit einem Anton Paar MCR 302 mit Luftlager bei 24 °C als Hysteresemessung durchgeführt. Der verwendete Zylinder hat einen Durchmesser von 28.721 mm und eine Länge von 14.977 mm. In einem ersten Schritt wurde die Scherrate innerhalb von 270 s von 0 auf 100 s<sup>-1</sup> erhöht, anschließend 360 s bei 100 s<sup>-1</sup> gehalten und in einem letzten Schritt wieder innerhalb von 450 s auf 0 s<sup>-1</sup> gesenkt.

Die Viskositätsmessung der additivierten SMC-Bulks erfolgte vor Ort bei der Firma POLYTEC COMPOSITES GERMANY GMBH mit einem Brookfield-Viskosimeter Model DV-II und einer Spindel Größe 0.5 bei der aktuellen mit einem Temperaturfühler bestimmten Temperatur.

Da die Ermittlung der Molmasse der synthetisierten ungesättigten Polyester mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) aufgrund von Unlöslichkeit in den entsprechenden Lösungsmitteln nicht genutzt werden konnte, fand die Relativmethode der Viskosimetrie Anwendung. Die Polyesterproben wurden in DMF + 10 Gew.% H<sub>2</sub>O bei 25 °C mit einer Kapillare 0a mit einem automatischen Ubbelohde-Viskosimeter gemessen.

Die inhärenten Viskositäten  $\eta$  wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$\eta = \frac{\ln \left( 1 + \frac{t_{\text{Probe}} - t_{\text{LM}}}{t_{\text{LM}}} \right)}{c}$$

$t_{\text{Probe}}$  Laufzeit der Probelösung in s  
 $t_{\text{LM}}$  Laufzeit des Lösungsmittels in s  
 $c$  Konzentration in g/100 mL

Die Molmasse konnte durch folgende Beziehung abgeschätzt werden:

$$[\eta] = K \cdot M_w^a$$

Aus Mangel einer  $[\eta]$ - $M$ -Beziehung für ein strukturell vergleichbares Polymer unter vergleichbaren Bedingungen für die verschiedenen dargestellten Polyester konnte die Molmasse lediglich abgeschätzt werden. Mittels Poly(acrylonitrile-co-vinylidene chloride) als Polymer mit aliphatischem Grundgerüst gemessen in Dimethylformamid bei 25 °C konnte die Molmasse berechnet werden.<sup>[93]</sup> Die erhaltenen Molmassen eignen sich aus diesem Grund nur für Relativaussagen als Vergleich untereinander.

## 11.3 CHEMIKALIEN UND LÖSUNGSMITTEL

Die eingesetzten Chemikalien stammten von den Firmen ACROS ORGANICS, ALDRICH, ALFA AESAR, FLUKA, MERCK und SIGMA-ALDRICH (Tab. 63). Diese wurden ohne weitere Reinigung zur Umsetzung verwendet.

**Tabelle 63:** Übersicht der verwendeten Chemikalien

Verbindung	Firma	Reinheit/Eigenschaften
Aceton, getrocknet	MERCK	max. 0.0075% H <sub>2</sub> O
Acetonitril	MERCK	zur Analyse, $\geq 99.8\%$
Antimontrioxid	FLUKA	puriss. p.a. $\geq 99\%$
Benzoessäure	RIEDEL-DE-HAËN	puriss. p.a. $\geq 99.9\%$ , mp 121 – 123.5 °C
Bromacetylchlorid	FLUKA	purum. $\geq 95\%$ , bp 127 – 128 °C

Bromethanol	FLUKA	purum. $\geq 95\%$ , bp 47 °C
2-Bromterephthalsäure	ALDRICH	95%
Calciumacetat	FLUKA	$\geq 99\%$
Dibrombernsteinsäure	MERCK	zur Analyse
Diethanolamin Hydrochlorid	ALDRICH	99%, bp 100 °C
Diethylaminomalonat Hydrochlorid	ALDRICH	98%
Diethylbrommalonat	ALDRICH	92%
4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP)	MERCK	zur Synthese, $>99\%$
DMF	SIGMA-ALDRICH	$\geq 99.8\%$ , mp – 61 °C, bp 153 °C
Eisessig	MERCK	100%, wasserfrei zur Analyse
Essigsäureanhydrid	RIEDEL-DE-HAËN	puriss. p.a. $\geq 99\%$
Ethanol absolut	VWR	$\geq 99.8$
0.1 M ethanolischer KOH	MERCK	-
Ethylacetat	ACROS ORGANICS	zur Analyse, $\geq 99.99\%$
Ethylenglycol	MERCK	zur Analyse, $\geq 99.5\%$
Glycidyltrimethylammoniumchlorid in Wasser	ALDRICH	technical, ca. 65%ig, mp 133 – 137 °C
Hydrochinon	SIGMA	ReagentPlus, $\geq 99\%$ , bp 285 °C/760mmHg, mp 171 °C
Kaliumbromat	VWR	zur Analyse, $\geq 99\%$
Kaliumbromid	VWR	zur Analyse, $\geq 99.5\%$
Kaliumiodid	MERCK	zur Analyse, $\geq 99.5\%$
Kaliumpermanganat	ACROS ORGANICS	zur Analyse, $\geq 99\%$
Magnesiumacetat	SIGMA-ALDRICH	$\geq 99\%$ , mp 80 °C
Magnesiumsulfat wasserfrei	FLUKA	purum. $\geq 97\%$
Maleinsäureanhydrid	MERCK	zur Analyse, $\geq 99\%$
1-Methylimidazol	SIGMA-ALDRICH	$\geq 99\%$ , purified by redestillation, bp 197 – 199 °C
Natriumcitrat	ALDRICH	99%, mp 149 °C
0.1 M Natriumthiosulfatlösung	MERCK	-

Nitromethan	SIGMA-ALDRICH	$\geq 96\%$
Pyridin	SIGMA-ALDRICH	$\geq 99\%$
Styrol	SIGMA-ALDRICH	ReagentPlus, $\geq 99\%$
4-Toluolsulfonsäure	MERCK	zur Synthese $\geq 98\%$
Triethylamin	SIGMA-ALDRICH	puriss. p.a. $\geq 99.5\%$
Wijs-Lösung	FLUKA	-
Xylol	VWR	$\geq 98.5\%$

Glycidyltrimethylammoniumchlorid wurde von FLUKA als 65%ige wässrige Lösung bezogen. Vor dem Einsatz als Reaktionspartner wurde das enthaltene Wasser destillativ bei 60 °C am Rotationsverdampfer und im Vakuumtrockenschrank entfernt.

Bei den Reaktionen wurden Lösungsmittel verwendet, die destilliert und durch Standardverfahren nach <sup>[90]</sup> getrocknet waren.

Das Epoxidharz Type FR4 mit zugehörigem Beschleuniger und Glasgewebe wurde von der Firma BK-KUNSTSTOFFE BERNAU GMBH bezogen.

**Tabelle 64:** Komponenten der verwendeten SMC-Rezeptur

Komponente	Rohstoff	Menge [Gew.%]
UP-Harz (ungesättigter Polyester in Styrol)		12.9
Thermoplast in Styrol		10.3
Thermoplast in Styrol	Polystyrol-Lösung	2.6
Peroxide (Gemisch)	TBPEH, TBPEHC	0.3
Zinkstearat		0.8
Additive		0.3
Magnesiumoxid		0.9
Calciumcarbonat		49.0
Glasfaser, geschlichtet		22.5

Die Zusammensetzung der SMC-Rezeptur, die für Perkulationsuntersuchungen verwendet wurde, ist in Tabelle 64 aufgeschlüsselt. Das UP-Harz, der Thermoplast und die Härter tert-

Butylperoxy-2-ethylhexanoat (TBPEH) und tert-Butylperoxy-(2-ethylhexyl)carbonat (TBPEHC) sind von der Firma POLYTEC COMPOSITES GERMANY GMBH zur Verfügung gestellt worden. Vor der Verwendung des kommerziellen UP-Harzes (laut Sicherheitsdatenblatt 20 – 35 Gew.%) und des kommerziellen Thermoplasten (laut Sicherheitsdatenblatt 50 – 75 Gew.%) ist der enthaltene Reaktivverdünner Styrol destillativ bei 80 °C am Rotationsverdampfer und im Vakuumtrockenschrank entfernt worden. Somit liegt lediglich der ungesättigte Polyester vor.

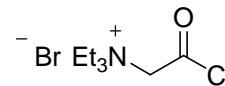
Der Leitrüß Printex L6 wurde als kostenloses Muster von DEGUSSA-EVONIK und die CNTs NC7000 von der belgischen Firma NANOCYL bezogen.

## 12 SYNTHESSEN

### 12.1 MONOMERSYNTHESEN

#### 12.1.1 SYNTHESE VON TRIETHYLAMMONIUMBROMIDACETYLCHLORID (**1**)

Zu einer Lösung von 64.30 g (0.635 mol) Triethylamin in 25 mL MeCN werden unter Schutzgasatmosphäre 5.00 g (31.77 mmol) Bromacetylchlorid, gelöst in 5 mL MeCN, langsam bei RT zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1 h bei RT gerührt und anschließend 1 h am RF erhitzt. Nach Abkühlen des braunen Reaktionsgemisches auf RT wird das LM am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum bei 60 °C mindestens 2 h getrocknet und folgend in ca. 50 mL Aceton suspendiert, wobei das bei der Reaktion entstandene Produkt **1** ungelöst bleibt. Der Feststoff wird über eine Fritte abgetrennt und mit Aceton gewaschen. Nach der Trocknung im Vakuum bei 60 °C erhält man **1** als hellbraune, glänzende Kristalle.



**Ausbeute:** 7.50 g (29.00 mmol, 91%).

**Schmelzpunkt:** 253 – 254 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**

δ (ppm) = 1.21 (t, *J* = 7.4 Hz, 9 H); 3.08 (m, 6 H); 3.35 (s, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**

δ (ppm) = 8.44 (3 CH<sub>3</sub>); 45.46 (3 CH<sub>2</sub>); 72.35 (CH<sub>2</sub>); 165.12 (C).

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3369, 3000, 2975, 2935, 2879, 2802, 2755, 2737, 2674, 2621, 2600, 2529, 2491, 1718, 1617, 1473, 1433, 1396, 1383, 1364, 1330, 1288, 1186, 1170, 1070, 1034, 849, 805, 760, 618.

### 12.1.2 SYNTHESE VON TRIETHYLAMMONIUMBROMIDETHYLALKOHOL (2)

323.81 g (3.200 mol) Triethylamin in 100 mL MeCN werden unter Argon bei RT vorgelegt. Zu der klaren Lösung wird über einen Zeitraum von 1 h 20.00 g (0.160 mol) Bromethanol, das in 20 mL MeCN gelöst ist, zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1 h nachgerührt und noch 1 h am RF erhitzt. Im Anschluss wird das LM am Rotationsverdampfer abgetrennt und der Rückstand im Vakuum mindestens 2 h getrocknet. Zur Entfernung von Verunreinigungen wird der Feststoff in ca. 100 mL Aceton suspendiert, folgend durch Filtrieren von der Mutterlauge getrennt und mit Aceton gewaschen. Die farblosen, glänzenden Kristalle **2** werden bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 24.79 g (0.110 mol, 68%).

**Schmelzpunkt:** 278 – 280 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**

δ (ppm) = 1.19 (t, *J* = 7.1 Hz, 9 H); 3.30 (m, 8 H); 3.78 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**

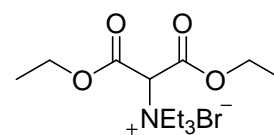
δ (ppm) = 7.73 (3 CH<sub>3</sub>); 53.21 (3 CH<sub>2</sub>); 54.69 (CH<sub>2</sub>); 58.05 (CH<sub>2</sub>).

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3213, 2976, 2939, 2880, 2737, 2673, 2489, 1486, 1467, 1433, 1418, 1394, 1377, 1361, 1300, 1236, 1191, 1161, 1124, 1112, 1080, 1052, 1018, 998, 951, 923, 887, 844, 806, 781, 657.

### 12.1.3 SYNTHESE VON TRIETHYLAMMONIUMBROMIDDIMETHYLMALONAT (3)

76.90 g (0.760 mol) Triethylamin werden in 240 mL Nitromethan gelöst. Zu dieser klaren Lösung wird unter Argon bei RT über einen Zeitraum von 1 h 9.08 g (38.0 mmol) Diethylbrommalonat, das in 20 mL Nitromethan gelöst ist, zugetropft. Diese farblose Reaktionsmischung wird 1 h bei RT gerührt und anschließend noch 1 h bei 60 °C erhitzt. Nachdem die orange-rote Lösung



abgekühlt ist, wird das LM am Rotationsverdampfer destillativ entfernt und der Rückstand im Vakuum mindestens 2 h bei 60 °C getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird der Feststoff in ca. 50 mL Aceton suspendiert, folgend durch Filtrieren von der Mutterlauge getrennt und mit Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen des Feststoffes bei 60 °C im Vakuum erhält man **3** als glänzende, farblose Kristalle.

**Ausbeute:** 7.04 g (20.7 mmol, 54%).

**Schmelzpunkt:** 258 – 259 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**

δ (ppm) = 1.25 (m, 15 H); 3.11 (dd, *J* = 7.1 Hz, 6 H); 4.05 (s, 4H); 5.13 (s, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**

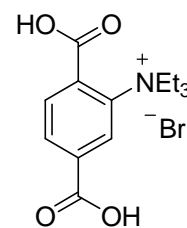
δ (ppm) = 8.46 (3 CH<sub>3</sub>); 13.78 (2 CH<sub>3</sub>); 45.67 (3 CH<sub>2</sub>); 60.48 (2 CH<sub>2</sub>); 82.45 (CH); 165.77 (2 C).

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3294, 3058, 3001, 2974, 2934, 2877, 2801, 2736, 2672, 2599, 2570, 2527, 2489, 1468, 1432, 1396, 1384, 1363, 1331, 1287, 1186, 1169, 1068, 1033, 848, 803, 758, 631.

#### 12.1.4 SYNTHESE VON TRIETHYLAMMONIUMBROMIDTEREPHTHALSÄURE (**4**)

Zu einer Lösung von 20.70 g (0.205 mol) Triethylamin in 60 mL MeCN werden unter Schutzgasatmosphäre 10.00 g (0.041 mol) 2-Bromterephthalsäure, gelöst in 50 mL EtOH, langsam bei RT zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1 h bei RT gerührt und anschließend 1 h am RF erhitzt. Nach Abkühlen des braunen Reaktionsgemisches auf RT wird das LM im



Vakuum abgetrennt. Der Rückstand wird im Vakuum bei 60 °C mindestens 2 h getrocknet. Zur Reinigung des Rohproduktes wird dieser in ca. 30 mL Aceton suspendiert, wobei das bei der Reaktion entstandene Produkt **4** ungelöst bleibt. Anschließend wird der Feststoff durch



Filtration abgetrennt und mit Aceton gewaschen. Nach der Trocknung im Vakuum bei 60 °C erhält man **4** als beigefarbenen Feststoff.

**Ausbeute:** 5.95 g (17.2 mmol, 42%).

**Schmelzpunkt:** 145 – 150 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**

δ (ppm) = 1.20 (t, *J* = 7.3 Hz, 9 H); 3.04 (q, *J* = 7.3 Hz, 6 H); 7.50 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H); 7.84 (dd, *J* = 7.9 Hz, 1 H); 8.02 (m, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**

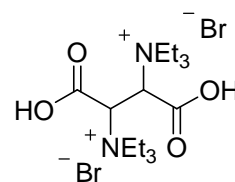
δ (ppm) = 8.43 (3 CH<sub>3</sub>); 44.97 (3 CH<sub>2</sub>); 118.34 (CH); 127.91 (CH); 128.66 (CH); 133.24 (2 C); 166.47 (C); 169.17 (2 C).

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3412, 3102, 3078, 2985, 2947, 2881, 2779, 2637, 2498, 1701, 1598, 1549, 1475, 1449, 1393, 1362, 1317, 1285, 1175, 1135, 1118, 1065, 1029, 905, 868, 837, 770, 717, 659.

### 12.1.5 SYNTHESE VON DI-TRIETHYLAMMONIUMBROMIDBERNSTEINSÄURE (**5**)

18.21 g (0.180 mol) Triethylamin in 25 mL MeCN werden unter Argon bei RT vorgelegt. Zu der klaren Lösung wird über einen Zeitraum von 1.0 h 10.00 g (0.036 mol) Dibrombernsteinsäure, die in 50 mL EtOH gelöst ist, zugetropft. Bevor die Reaktionslösung 1 h am RF erhitzt wird,



rührt man 1 h bei RT. Aus dem abgekühlten, orange-roten Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer das LM abgetrennt und der Rückstand im Vakuum mindestens 2 h bei 60 °C getrocknet. Zur Entfernung von Verunreinigungen wird der Feststoff in ca. 50 mL Aceton suspendiert, folgend durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und mit Aceton gewaschen. Die glänzenden, farblosen Kristalle **5** werden bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 6.57 g (13.7 mmol, 38%).

**Schmelzpunkt:** 259 – 261 °C.

**$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):**

$\delta$  (ppm) = 1.40 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 18 H); 3.15 (q,  $J$  = 7.4 Hz, 12 H); 7.08 (s, 2 H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):**

$\delta$  (ppm) = 9.11 (6  $\text{CH}_3$ ); 46.63 (6  $\text{CH}_2$ ); 136.42 (2 CH); 165.37 (2 C).

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3443, 3058, 3001, 2974, 2934, 2877, 2801, 2736, 2671, 2599, 2570, 2527, 2489, 1468, 1432, 1396, 1383, 1363, 1331, 1287, 1186, 1168, 1068, 1033, 848, 803, 758, 631.

## 12.2 POLYMERANALOGUE REAKTIONEN

### 12.2.1 MODIFIZIERUNG DER HYDROXYENDGRUPPEN DES UNGESÄTTIGTEN POLYESTERS DER SMC-REZEPTUR (EL2)

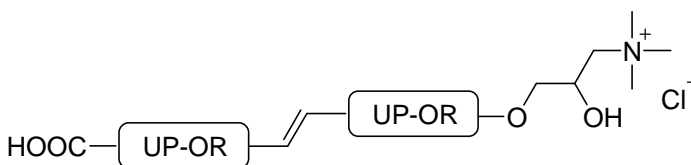
10.0 g (OH-Zahl = 52 mg/g,

9.2 mmol) kommerzielles UP-Harz,

6.98 g (46.0 mmol) wasserfreies

Glycidyltrimethylammoniumchlorid,

0.755 g (0.73 mL, 9.2 mmol) 1-Methylimidazol werden in 40 mL MeCN gelöst. Unter Argonatmosphäre wird die Reaktionslösung 1 h bei RT gerührt und anschließend 24 h bei 55 °C erhitzt. Nachdem das braune Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt ist, erfolgt die Abtrennung des LM am Rotationsverdampfer. Der erhaltene Rückstand wird im Vakuum bei 60 °C mindestens 2 h getrocknet und nach dem Auflösen in Aceton filtriert, wobei das überschüssige Glycidyltrimethylammoniumchlorid zurückbleibt. Nach dem nochmaligen Destillieren des LM unter Vakuum erhält man einen braunen Rückstand, der im Vakuum bei 60 °C getrocknet wird.



**Aussehen:** braunes, klares, festes Harz.

**Spezifischer Oberflächenwiderstand:** Trockenklima:  $1 \cdot 10^8 \Omega/\square$   
Normalklima:  $2 \cdot 10^7 \Omega/\square$ .

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3244, 3020, 2965, 2879, 1717, 1643, 1595, 1478, 1374, 1292, 1256, 1224, 1151, 1113, 1077, 1055, 973, 921, 841, 773, 666$ .

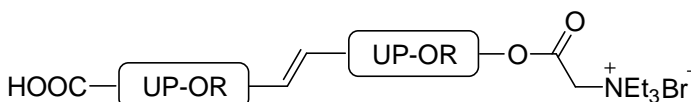
**TGA:**  $T_{\text{DTG},1} = 224 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 53\%$

$T_{\text{DTG},2} = 344 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 12\%$

$T_{\text{DTG},3} = 542 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 16\%$ .

### 12.2.2 VERESTERUNG DER HYDROXYENDGRUPPEN DES UNGESÄTTIGTEN POLYESTERS DER SMC-REZEPTUR (EL3)

In einem 250 mL Dreihalsrundkolben werden 25 g (0.022 mol, OH-Zahl = 52 mg/g) kommerzielles



UP-Harz, 11.38 g (0.044 mol) Triethylammoniumbromidacetylchlorid (**1**) und 2.5 g (0.015 mol) 4-Toluolsulfonsäure in 25 mL DMF und 75 mL Ethylacetat vorgelegt. Unter Rühren wird die gesamte Apparatur 15 min mit Argon gespült und anschließend unter einem leichten Argonstrom 3 d am RF erhitzt. Nach Abkühlen des braunen Reaktionsgemisches auf RT wird dieses filtriert und anschließend das LM am Rotationsverdampfer destillativ entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum bei 60 °C über Nacht getrocknet, folgend in Aceton gelöst und nochmals filtriert, wobei das im Überschuss zugesetzte quaternäre Ammoniumsalz ungelöst bleibt. Aus der Mutterlauge wird das LM destillativ entfernt und das erhaltene Produkt bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

**Aussehen:** braunes, klares, festes Harz.

**Säurezahl:** 25 mg/g.

**Hydroxylzahl:** 28 mg/g.

**Spezifischer Oberflächenwiderstand:** Trockenklima:  $3 \cdot 10^9 \Omega/\square$   
Normalklima:  $9 \cdot 10^8 \Omega/\square$ .

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3436, 3060, 2967, 2942, 2881, 2808, 2479, 1716, 1673, 1645, 1496, 1456, 1382, 1290, 1253, 1223, 1150, 1118, 1078, 1030, 1009, 977, 838, 818, 772, 682.$

**TGA:**  $T_{\text{DTG},1} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 10\%$

$T_{\text{DTG},2} = 272 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 72\%$

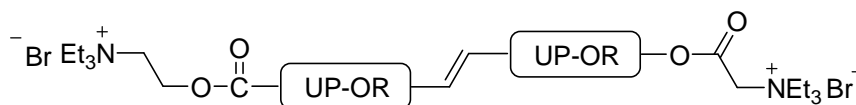
$T_{\text{DTG},3} = 495 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 13\%$ .

### 12.2.3 VERESTERUNG DER CARBOXYLENDGRUPPEN DES UNGESÄTTIGTEN POLYESTERS EL3 (EL4)

In einem 250 mL

Dreihalsrundkolben

werden 20 g (0.041 mol)



**EL3**, 18.54 g (0.082 mol) Ethylalkoholtriethylammoniumbromid (**2**) und 5 Spatelspitzen DMAP in 100 mL Pyridin vorgelegt und unter Rühren die gesamte Apparatur 15 min mit Argon gespült. Diese Reaktionslösung wird unter einem leichten Argonstrom 3 d am RF erhitzt. Nach Abkühlen des braunen Reaktionsgemisches auf RT wird dieses filtriert und anschließend das LM am Rotationsverdampfer abgetrennt. Der Rückstand wird im Vakuum bei 60 °C über Nacht getrocknet, folgend in Aceton gelöst und nochmals filtriert, wobei das im Überschuss zugesetzte quaternäre Ammoniumsalz ungelöst bleibt. Aus der Mutterlauge wird das LM destillativ entfernt und das erhaltene Produkt bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

**Aussehen:** braunes, klares, festes Harz.

**Säurezahl:** 2 mg/g.

**Hydroxylzahl:** n.b.

**Spezifischer Oberflächenwiderstand:** Trockenklima:  $2 \cdot 10^7 \Omega/\square$   
Normalklima:  $4 \cdot 10^5 \Omega/\square$ .

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3354, 3061, 2973, 2941, 2880, 2674, 2488, 1717, 1646, 1569, 1455, 1377, 1292, 1257, 1222, 1154, 1119, 1076, 1032, 1009, 980, 836, 818, 773, 709, 682.$

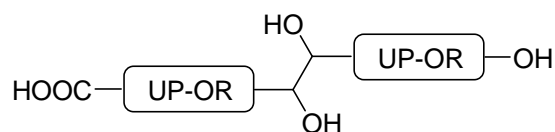
**TGA:**  $T_{\text{DTG},1} = 222 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 32\%$

$T_{\text{DTG},2} = 278 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 46\%$

$T_{\text{DTG},3} = 515 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 22\%$ .

### 12.2.4 DIHYDROXYLIERUNG DER DOPPELBINDUNGEN DES UNGESÄTTIGTEN POLYESTERS DER SMC-REZEPTUR (EL5)

5.0 g (OH-Zahl = 52 mg/g, 4.6 mmol;  
Iodzahl = 0.77 g/100g) kommerzielles UP-Harz,  
1.0 g  $\text{MgSO}_4$  werden in 10 mL Wasser und



20 mL Aceton gelöst. Nachdem diese Mischung mit Hilfe eines Eis-Kochsalz-Bades auf  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt wurde, dosiert man langsam 1.580 g (10 mmol)  $\text{KMnO}_4$  gelöst in 20 mL Ethylacetat dazu. Die Zugabegeschwindigkeit wird dabei so gesteuert, dass die Temperatur der Reaktionsmischung  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht übersteigt. Nach der vollständigen Zugabe wird das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung 2 h bei RT gerührt. Der entstandene Braunstein wird über eine Fritte abgetrennt und mit Aceton gewaschen. Die isolierte Mutterlauge wird am Rotationsverdampfer bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  vom LM befreit und über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet.

**Aussehen:** farbloses, klares, festes Harz.

**Hydoxylzahl:** 98 mg/g.

**Iodzahl:** 0.37 g/100g.

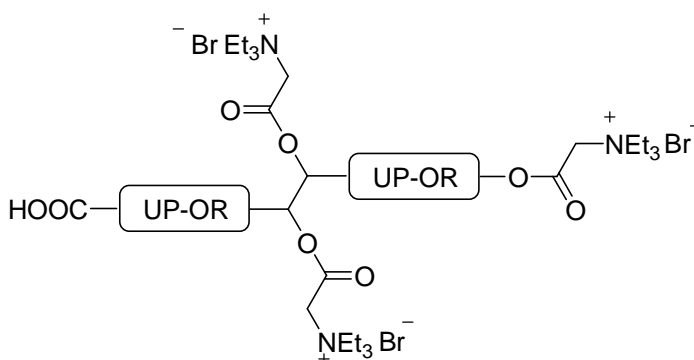
**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3437, 3082, 2972, 2882, 1714, 1642, 1455, 1377, 1289, 1254, 1224, 1151, 1117, 1075, 977, 838, 773, 724, 672.

### 12.2.5 VERESTERUNG DER HYDROXYENDGRUPPEN DES UNGESÄTTIGTEN POLYESTERS EL5 (EL6)

4.8 g (OH-Zahl = 98 mg/g,  
8.9 mmol) **EL5**, 20.18 g (0.078 mol)

Triethylammoniumbromidacetyl-  
chlorid (**1**) und 1.0 g (5.81 mmol)  
4-Toluolsulfonsäure werden in  
20 mL DMF und 30 mL Ethylacetat  
vorgelegt. Unter Rühren wird die



gesamte Apparatur 15 min mit Argon gespült und anschließend unter einem leichten Argonstrom 3 d am RF erhitzt. Nach Abkühlen des braunen Reaktionsgemisches auf RT wird dieses filtriert und anschließend das LM am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum bei 60 °C über Nacht getrocknet und folgend in Aceton gelöst und nochmals filtriert, wobei das im Überschuss zugesetzte quaternäre Ammoniumsalz ungelöst bleibt. Aus der Mutterlauge wird das LM destillativ entfernt und das erhaltene Produkt **EL6** bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

**Aussehen:** braunes, klares, festes Harz.

**Hydroxylzahl:** 42 mg/g.

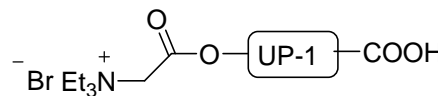
<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand:</b>	Trockenklima:	$2 \cdot 10^9 \Omega/\square$
	Normalklima:	$6 \cdot 10^8 \Omega/\square$ .

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3442, 3065, 2977, 2950, 2890, 2822, 2499, 1718, 1685, 1641, 1499, 1476, 1389, 1292, 1260, 1161, 1101, 1078, 999, 972, 842, 777, 681.

### 12.2.6 VERESTERUNG DER HYDROXYENDGRUPPEN DES UNGESÄTTIGTEN POLYESTERS UP-1 (EL9)

In einem 250 mL Dreihalsrundkolben werden 15.07 g (OH-Zahl = 209 mg/g, 0.056 mol) **UP-1**, 28.87 g (0.112 mol) Triethylammoniumbromidacetylchlorid (**1**) und 3.0 g (0.017 mol) 4-Toluolsulfonsäure in 25 mL DMF und 75 mL Ethylacetat vorgelegt. Unter Rühren wird die gesamte Apparatur 15 min mit Argon gespült und anschließend unter einem leichten Argonstrom 3 d am RF erhitzt. Nach Abkühlen des braunen Reaktionsgemisches auf RT wird dieses filtriert und anschließend das LM am Rotationsverdampfer destillativ entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum bei 60 °C über Nacht getrocknet und folgend in Aceton gelöst und nochmals filtriert, wobei das im Überschuss zugesetzte quaternäre Ammoniumsalz ungelöst bleibt. Aus der Mutterlauge wird das LM destillativ entfernt und das erhaltene Produkt **EL9** bei 60 °C im Vakuum getrocknet.



**Aussehen:** braunes, klares, viskoses Harz.

<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand:</b>	Trockenklima:	$1 \cdot 10^9 \Omega/\square$
	Normalklima:	$4 \cdot 10^8 \Omega/\square$ .

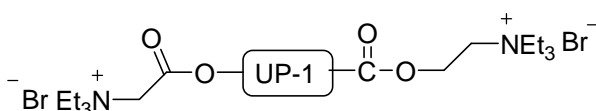
**IR (ATR):**

$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3077, 2960, 1707, 1645, 1617, 1452, 1399, 1370, 1292, 1259, 1240, 1152, 1071, 1056, 1038, 998, 978, 886, 863, 854, 774, 720, 668, 656, 641, 618, 610, 596, 591, 584, 584, 579, 573, 569, 564, 560, 550, 545.$

**TGA:** n.b.

### 12.2.7 VERESTERUNG DER CARBOXYLENDGRUPPEN DES UNGESÄTTIGTEN POLYESTERS EL9 (EL10)

In einem 100 mL Dreihalsrundkolben werden 6.02 g (Säurezahl 100 mg/g, 0.017 mol) **EL9**, 7.63 g (0.034 mol)



Ethylalkoholtriethylammoniumbromid (**2**) und 3 Spatelspitzen DMAP in 30 mL Pyridin vorgelegt und die gesamte Apparatur unter Rühren 15 min mit Argon gespült. Diese Reaktionslösung wird unter einem leichten Argonstrom 2 d am RF erhitzt. Nach Abkühlen des braunen Reaktionsgemisches auf RT wird dieses filtriert und anschließend das LM am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum bei 60 °C über Nacht getrocknet und folgend in Aceton gelöst und nochmals filtriert, wobei das im Überschuss zugesetzte quaternäre Ammoniumsalz ungelöst bleibt. Aus der Mutterlauge wird das LM destillativ entfernt und das erhaltene Produkt bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

**Aussehen:** braunes, klares, viskoses Harz.

<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand:</b>	Trockenklima:	$8 \cdot 10^7 \Omega/\square$
	Normalklima:	$1 \cdot 10^7 \Omega/\square$ .

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3337, 2950, 2881, 1718, 1647, 1574, 1487, 1453, 1393, 1376, 1258, 1160, 1076, 1031, 882, 777, 683.$

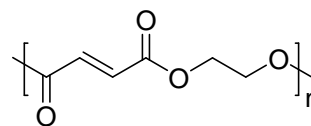
**TGA:**  $T_{\text{DTG},1} = 123 \text{ °C}$ ,  $\Delta m = 6\%$

$T_{\text{DTG},2} = 237 \text{ °C}$ ,  $\Delta m = 67\%$ .

## 12.3 POLYMERSYNTHESEN

### 12.3.1 SYNTHESE VON POLYETHYLENMALEAT (UP-1)

Nach dem Einwägen von 50.00 g (0.510 mol) Maleinsäureanhydrid, 37.99 g (0.612 mol) Ethylenglycol, 0.150 g (1.36 mmol) Hydrochinon in einen 250 mL Dreihalsrundkolben,



wird die Apparatur durch das Einsetzen des KPG-Rührers und das Aufsetzen eines Wasserabscheiders mit Rückflusskühler vervollständigt. Bevor man langsam auf 100 °C erhitzt, spült man die komplette Apparatur mindestens 15 min mit Argon. Diese Temperatur hält man für 1 h konstant, um eine Überhitzung auf Grund der stark exothermen Reaktion zu



verhindern. Anschließend erhöht man die Temperatur weiter auf 190 °C und hält diese für 2.5 h. Nach Abkühlen des farblosen, klaren ungesättigten Polyesters auf Raumtemperatur wird im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C das restliche Wasser entfernt.

**Aussehen:** klares, farbloses, niedrigviskoses Harz.

**Säurezahl:** 100 mg/g.

**Hydroxylzahl:** 209 mg/g.

**M<sub>w</sub>:** 370 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, (CDCl<sub>3</sub>):**

δ (ppm) = 2.66 – 3.08 (m); 3.50 – 3.86 (m); 4.09 – 4.45 (m); 4.64 – 5.47 (br s); 6.17 – 6.36 (m); 6.75 – 6.88 (m).

**<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, (CDCl<sub>3</sub>):**

δ (ppm) = 58.72; 62.22; 62.75; 66.39; 66.77; 115.61; 128.52; 129.98; 131.41; 133.10; 134.95; 164.03; 164.83; 166.52.

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3441, 3059, 2957, 2886, 2664, 1714, 1642, 1448, 1397, 1373, 1293, 1255, 1207, 1151, 1064, 1030, 976, 880, 816, 774, 670.

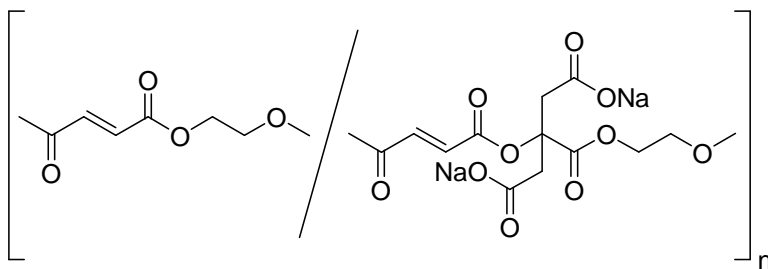
**TGA:** T<sub>DTG,1</sub> = 230 °C, Δm = 21%

T<sub>DTG,2</sub> = 390 °C, Δm = 53%

T<sub>DTG,3</sub> = 557 °C, Δm = 15%.

### 12.3.2 SYNTHESE VON POLY(ETHYLENMALEAT-NATRIUMCITRAT) (UP-2)

In einen 100 mL Dreihals-  
rundkolben werden 5.00 g  
(0.051 mol) Maleinsäurean-  
hydrid, 3.80 g (0.061 mol)  
Ethylenglycol, 0.44 g  
(1.7 mmol) Natriumcitrat und



0.025 g (0.23 mmol) Hydrochinon eingewogen. Anschließend erfolgen das Einsetzen des KPG-Rührers und das Aufsetzen eines Wasserabscheiders mit Rückflusskühler. Nach dem kompletten Aufbau wird mindestens 15 min Argon durch die Apparatur geleitet und erst dann langsam auf 100 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur hält man diese für 1 h konstant, um einer Überhitzung durch die stark exotherme Reaktion vorzubeugen. Nachdem die Temperatur weiter auf 170 °C erhöht wurde, hält man diese für 1 h. Dann lässt man den ungesättigten Polyester auf Raumtemperatur abkühlen und befreit ihn im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C vom restlichen Wasser.

**Aussehen:** hellgelbes, leicht trübes, viskoses Harz.

**Säurezahl:** 125 mg/g.

**Hydroxylzahl:** 161 mg/g.

**M<sub>w</sub>:** 390 g/mol.

<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand:</b>	Trockenklima:	$1 \cdot 10^8 \Omega/\square$
	Normalklima:	$7 \cdot 10^7 \Omega/\square$ .

**<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**

δ (ppm) = 3.40 (s); 3.43 – 3.67 (m); 3.95 – 4.66 (m); 6.44 – 6.68 (m); 6.69 – 6.97 (m).

**<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**

δ (ppm) = 58.70; 62.78; 66.68; 115.64; 129.92; 130.66; 133.26; 134.37; 135.86; 137.34; 164.41; 167.01; 167.76.

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3422, 3081, 2955, 2885, 2663, 1712, 1643, 1582, 1450, 1374, 1293, 1258, 1220, 1156, 1075, 1030, 979, 881, 775, 672.

**TGA:** T<sub>DTG,1</sub> = 232 °C, Δm = 18%

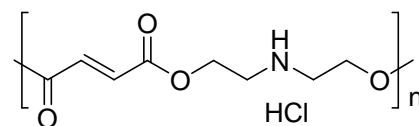
T<sub>DTG,2</sub> = 286 °C, Δm = 16%

T<sub>DTG,3</sub> = 324 °C, Δm = 35%

T<sub>DTG,4</sub> = 553 °C, Δm = 17%.

### 12.3.3 SYNTHESE VON POLYDIETHYLENAMIN-HYDROCHLORIDMALEAT (UP-3)

5.00 g (0.051 mol) Maleinsäureanhydrid, 8.64 g (6.85 mL, 0.061 mol) Diethanolamin Hydrochlorid und 0.025 g (0.23 mmol) Hydrochinon wägt man zusammen in einen



100 mL Dreihalsrundkolben ein und komplettiert den Aufbau mit einem KPG-Rührer und einem Wasserabscheider mit Rückflusskühler. Vor dem Erwärmen auf 90 °C wird mindestens 15 min Argon durch die Apparatur geleitet. Nach Erreichen der Temperatur hält man diese für 1 h konstant, da so eine Überhitzung durch die stark exotherme Reaktion vermieden wird. Anschließend wird die Temperatur auf 140 °C erhöht und für 30 min gehalten. Der auf Raumtemperatur abgekühlte ungesättigte Polyester wird im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet.

**Aussehen:** hellgelbes, klares, viskoses Harz.

**Säurezahl:** 429 mg/g.

**Hydroxylzahl:** 635 mg/g.

**M<sub>w</sub>:** 600 g/mol.

<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand:</b>	Trockenklima:	$1 \cdot 10^6 \Omega/\square$
	Normalklima:	$2 \cdot 10^6 \Omega/\square$ .

 **$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):**

$\delta$  (ppm) = 2.66 – 3.44 (m); 3.47 – 4.11 (m); 4.24 – 4.71 (m); 6.41 – 7.11 (m); 8.93 – 9.77 (m).

 **$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):**

$\delta$  (ppm) = 45.16; 48.87; 56.29; 59.63; 128.43; 130.48; 131.78; 133.81; 134.93; 164.79; 165.71; 166.46.

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3320, 2957, 2887, 2801, 1712, 1643, 1446, 1376, 1295, 1257, 1155, 1063, 1029, 976, 887, 773, 634.

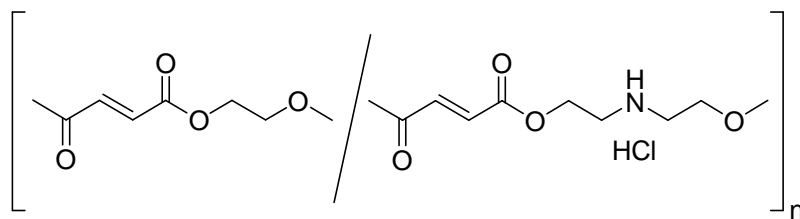
**TGA:**  $T_{\text{DTG},1} = 242 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 27\%$

$T_{\text{DTG},2} = 297 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 31\%$

$T_{\text{DTG},3} = 552 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 20\%$ .

### 12.3.4 SYNTHESE VON ETHYLENMALEAT-DIETHYLENAMINMALEAT-HYDROCHLORID-COPOLYMER (UP-8)

Nach dem Einwägen von  
 10.00 g (0.102 mol) Malein-  
 säureanhydrid, 3.80 g  
 (0.061 mol) Ethylenglycol,  
 8.64 g (0.061 mol) Dietha-



nolamin Hydrochlorid und 0.050 g (0.45 mmol) Hydrochinon in einen 100 mL Dreihalsrundkolben, wird die Apparatur durch das Einsetzen des KPG-Rührers und das Aufsetzen eines Wasserabscheiders mit Rückflusskühler vervollständigt. Bevor man dann langsam auf  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, spült man die komplette Apparatur mindestens 15 min mit Argon. Diese Temperatur hält man für 1 h konstant, um eine Überhitzung auf Grund der stark exothermen Reaktion zu verhindern. Anschließend erhöht man die Temperatur weiter auf

140 °C und hält diese für 30 min. Nach Abkühlen des gelben, klaren ungesättigten Polyesters auf Raumtemperatur wird im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C das restliche Wasser entfernt.

**Aussehen:** gelbes, klares, niedrigviskoses Harz.

**Säurezahl:** 354 mg/g.

**Hydroxylzahl:** 530 mg/g.

**M<sub>w</sub>:** 470 g/mol.

<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand:</b>	Trockenklima:	$1 \cdot 10^8 \Omega/\square$
	Normalklima:	$1 \cdot 10^6 \Omega/\square$ .

**<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**

δ (ppm) = 2.32 – 3.08 (m); 3.09 – 3.42 (m); 3.42 – 3.76 (m); 3.79 – 3.96 (m); 3.98 – 4.59 (m); 6.12 – 7.07 (m); 8.80 (br s); 9.17 (br s).

**<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**

δ (ppm) = 39.04; 42.19; 45.35; 49.05; 56.29; 58.70; 60.18; 62.78; 66.68; 115.64; 128.43; 132.51; 133.81; 134.56; 164.60; 165.71; 167.01.

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3317, 2957, 2889, 1711, 1642, 1446, 1392, 1296, 1257, 1213, 1156, 1064, 1027, 976, 883, 819, 774, 635.

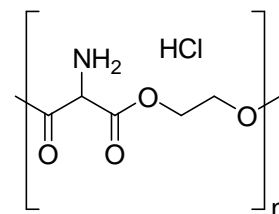
**TGA:** T<sub>DTG,1</sub> = 200 °C, Δm = 66%

T<sub>DTG,2</sub> = 380 °C, Δm = 8%

T<sub>DTG,3</sub> = 498 °C, Δm = 26%.

### 12.3.5 SYNTHESE VON POLYETHYLENAMINOMALONAT HYDROCHLORID (UP-9)

In einen 100 mL Dreihalsrundkolben werden 15.00 g (0.071 mol) Diethylaminomalonat Hydrochlorid, 5.28 g (0.085 mol) Ethylenglycol, 0.030 g (0.20 Gew.% auf den Ester) getrocknetes Calciumacetat, 0.060 g Antimontrioxid (0.4 Gew.% auf den Ester) und 0.075 g (0.68 mmol) Hydrochinon zusammen eingewogen. Nach dem



kompletten Aufbau der Apparatur unter Verwendung eines KPG-Rührers und eines Wasserabscheiders wird mindestens 15 min Argon durch die Apparatur geleitet und erst dann langsam auf 100 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur hält man diese für 1 h konstant, da die stark exotherme Reaktion einsetzt und so eine Überhitzung verhindert wird. Anschließend wird die Temperatur auf 170 °C erhöht und für 1 h gehalten. Während dieser Zeit sammeln sich ca. 3 mL EtOH im Wasserabscheider. Dann lässt man den ungesättigten Polyester auf Raumtemperatur abkühlen und befreit ihn im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C vom restlichen Wasser.

**Aussehen:** braunes, klares, sehr niedrigviskoses Harz.

**Säurezahl:** 165 mg/g.

**Hydroxylzahl:** 682 mg/g.

**M<sub>w</sub>:** 450 g/mol.

<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand:</b>	Trockenklima:	$2 \cdot 10^8 \, \Omega/\square$
	Normalklima:	$3 \cdot 10^5 \, \Omega/\square$ .

**<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**

δ (ppm) = 1.10 – 1.32 (m); 3.30 – 3.40 (m); 3.46 – 3.68 (m); 3.73 – 3.89 (m); 3.99 – 4.27 (m); 8.21 – 9.10 (m).

**<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**

δ (ppm) = 10.66; 13.81; 46.46; 58.70; 61.48; 62.78; 67.23; 72.06; 115.64; 166.46; 167.38.

**IR (ATR):**

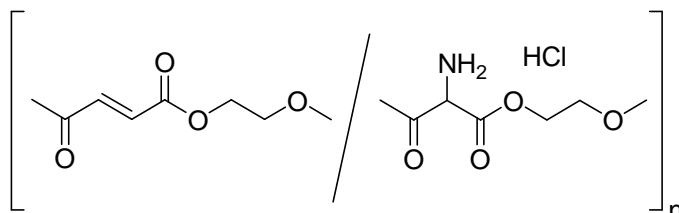
$\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3231, 2939, 2876, 1742, 1678, 1512, 1449, 1430, 1408, 1219, 1077, 1033, 913, 879, 860, 760.

**TGA:** T<sub>DTG,1</sub> = 187 °C, Δm = 80%

T<sub>DTG,2</sub> = 525 °C, Δm = 19%.

### 12.3.6 SYNTHESE VON ETHYLENMALEAT-ETHYLENAMINOMALONAT HYDROCHLORID-COPOLYMER (UP-4)

12.75 g (0.130 mol) Maleinsäureanhydrid, 27.50 g (0.130 mol) Diethylaminomalonat Hydrochlorid, 19.00 g (0.305 mol) Ethylenglycol, 0.085 g (0.20 Gew.% auf den Ester)



getrocknetes Calciumacetat, 0.175 g Antimontrioxid (0.4 Gew.% auf den Ester) und 0.125 g (1.14 mmol) Hydrochinon wägt man zusammen in einen 250 mL Dreihalsrundkolben ein und komplettiert den Aufbau mit einem KPG-Rührer und einem Wasserabscheider mit Rückflusskühler. Vor dem Erwärmen auf 100 °C wird mindestens 15 min Argon durch die Apparatur geleitet. Nach Erreichen der Temperatur hält man diese für 1 h konstant, da so eine Überhitzung durch die stark exotherme Reaktion vermieden wird. Anschließend wird die Temperatur auf 170 °C erhöht und für 1 h gehalten, dabei entstanden ca. 6 mL EtOH. Der auf Raumtemperatur abgekühlte ungesättigte Polyester wird im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet.

**Aussehen:** orange-gelbes, klares, sehr niedrigviskoses Harz.

**Säurezahl:** 114 mg/g.

**Hydroxylzahl:** 451 mg/g.

**M<sub>w</sub>:** 340 g/mol.

<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand:</b>	Trockenklima:	$3 \cdot 10^8 \Omega/\square$
	Normalklima:	$8 \cdot 10^7 \Omega/\square$ .

 **$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):**

$\delta$  (ppm) = 1.03 – 1.36 (m); 2.10 (s); 3.34 – 3.76 (m); 3.94 – 4.58 (m); 6.56 – 6.96 (m).

 **$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):**

$\delta$  (ppm) = 13.81; 18.45; 55.91; 58.51; 61.48; 62.78; 66.86; 115.64; 132.51; 133.26; 134.56; 164.41; 165.71; 167.38.

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3280, 3078, 2943, 2878, 1716, 1645, 1520, 1447, 1373, 1296, 1258, 1225, 1159, 1078, 1028, 978, 881, 859, 775, 670.

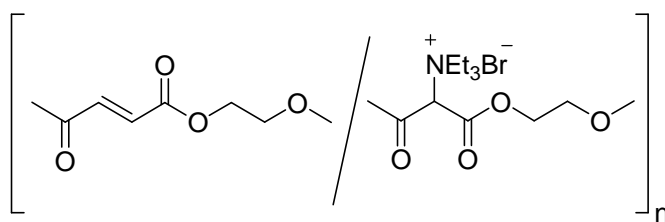
**TGA:**  $T_{\text{DTG},1} = 198^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 56\%$

$T_{\text{DTG},2} = 353^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 24\%$

$T_{\text{DTG},3} = 626^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 18\%$ .

### 12.3.7 SYNTHESE VON ETHYLENMALEAT-ETHYLENTRIETHYLAMMONIUM-BROMIDMALONAT-COPOLYMER (UP-5)

Nach dem Einwiegen von 2.55 g  
(0.026 mol) Maleinsäureanhydrid,  
8.12 g (0.026 mol) Triethylammonium-  
bromiddimethylmalonat (**3**), 3.80 g  
(0.061 mol) Ethylenglycol, 0.017 g



(0.20 Gew.% auf den Ester) getrocknetes Calciumacetat, 0.035 g Antimontrioxid (0.4 Gew.% auf den Ester) und 0.100 g (0.91 mmol) Hydrochinon in einen 100 mL Dreihalsrundkolben, wird die Apparatur durch das Einsetzen des KPG-Rührers und das Aufsetzen eines Wasserabscheiders mit Rückflusskühler vervollständigt. Bevor man dann langsam auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt, spült man die komplette Apparatur mindestens 15 min mit Argon. Diese Temperatur hält man für 1 h konstant, um eine Überhitzung auf Grund der stark exothermen Reaktion zu



verhindern. Nachdem die Temperatur weiter auf 170 °C erhöht und für 1 h gehalten wurde, erhitzt man weiter auf 180 °C und hält diese Temperatur für 1 h unter Rühren. Nach Abkühlen des gelben, klaren ungesättigten Polyesters auf Raumtemperatur wird im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C das restliche Wasser entfernt.

**Aussehen:** hellgelbes, trübes, hochviskoses Harz.

**Säurezahl:** 248 mg/g.

**Hydroxylzahl:** 363 mg/g.

**M<sub>w</sub>:** 390 g/mol.

<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand:</b>	Trockenklima:	$2 \cdot 10^7 \Omega/\square$
	Normalklima:	$2 \cdot 10^7 \Omega/\square$ .

**<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**

δ (ppm) = 1.21 (t,  $J = 7.3$  Hz); 3.11 (q,  $J = 7.4$  Hz); 3.28 – 3.84 (m); 3.94 – 5.01 (m); 6.54 – 6.87 (m); 9.29 – 9.61 (br s).

**<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**

δ (ppm) = 8.43; 10.85; 45.72; 58.70; 60.18; 62.78; 66.86; 72.24; 115.64; 132.51; 133.26; 134.56; 164.41; 165.71.

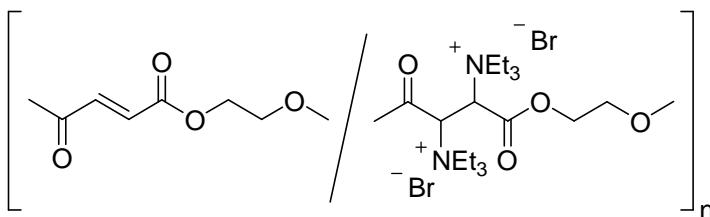
**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3338, 3079, 2973, 2938, 2878, 2802, 2736, 2672, 2489, 1717, 1644, 1513, 1466, 1432, 1396, 1382, 1296, 1259, 1159, 1074, 1033, 977, 885, 848, 803, 775, 671.

**TGA:** T<sub>DTG,1</sub> = 262 °C, Δm = 93%.

### 12.3.8 SYNTHESE VON ETHYLENMALEAT-ETHYLENDITRIETHYLAMMONIUM-BROMIDSUCCINAT-COPOLYMER (UP-6)

In einen 100 mL Dreihalsrundkolben werden 4.03 g (0.041 mol) Maleinsäureanhydrid, 3.87 g (0.062 mol) Ethylenglycol, 5.00 g (0.011 mol) Di-Triethylammonium-



bromidbernsteinsäure (**5**) und 0.025 g (0.23 mmol) Hydrochinon eingewogen. Anschließend erfolgt das Einsetzen des KPG-Rührers und das Aufsetzen eines Wasserabscheiders mit Rückflusskühler. Nach dem kompletten Aufbau wird mindestens 15 min Argon durch die Apparatur geleitet und erst dann langsam auf 100 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur hält man diese für 30 min konstant, um einer Überhitzung durch die stark exotherme Reaktion vorzubeugen. Danach wird die Temperatur weiter auf 160 °C erhöht und für 1 h gehalten. Dann lässt man den ungesättigten Polyester auf Raumtemperatur abkühlen und befreit ihn im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C vom restlichen Wasser.

**Aussehen:** farbloses, trübes, sehr niedrigviskoses Harz.

**Säurezahl:** 232 mg/g.

**Hydroxylzahl:** 294 mg/g.

**M<sub>w</sub>:** 380 g/mol.

<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand:</b>	Trockenklima:	$2 \cdot 10^8 \Omega/\square$
	Normalklima:	$1 \cdot 10^7 \Omega/\square$ .

**<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**

δ (ppm) = 1.21 (t, *J* = 7.3 Hz); 3.10 (q, *J* = 7.3 Hz); 3.54 – 3.71 (m); 3.99 – 4.13 (m); 4.14 – 4.23 (m); 4.26 – 4.57 (m); 6.30 – 6.98 (m); 9.44 (br s).

**<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**

δ (ppm) = 8.43; 45.72; 58.70; 62.78; 66.68; 115.64; 132.51; 133.26; 134.56; 164.41; 165.71.

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3434, 3349, 3077, 2957, 2882, 2735, 2672, 2488, 1707, 1644, 1513, 1452, 1398, 1371, 1294, 1257, 1154, 1072, 1033, 977, 884, 853, 774, 669, 650.

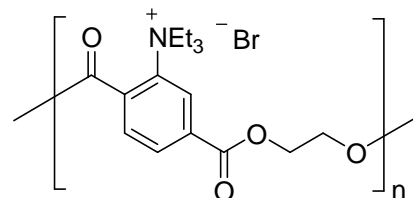
**TGA:** T<sub>DTG,1</sub> = 233 °C, Δm = 66%

T<sub>DTG,2</sub> = 343 °C, Δm = 22%

T<sub>DTG,3</sub> = 520 °C, Δm = 10%.

### 12.3.9 SYNTHESE VON POLYETHYLENTRIETHYLAMMONIUMBROMIDTEREPHTHALAT (UP-10)

10.00 g (0.029 mol) Triethylammoniumbromidterephthalsäure (**4**), 2.17 g (0.035 mol) Ethylenglycol und 0.050 g (0.45 mmol) Hydrochinon wägt man zusammen in einen 100 mL Dreihalsrundkolben ein und komplettiert den



Aufbau mit einem KPG-Rührer und einem Wasserabscheider mit Rückflusskühler. Vor dem Erwärmen auf 100 °C wird mindestens 15 min Argon durch die Apparatur geleitet. Nach Erreichen der Temperatur hält man diese für 1 h konstant, da so eine Überhitzung durch die stark exotherme Reaktion vermieden wird. Anschließend wird die Temperatur auf 140 °C erhöht und für 1 h gehalten. Der auf Raumtemperatur abgekühlte ungesättigte Polyester wird im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet.

**Aussehen:** hellbraunes, trübes, hochviskoses Harz.

**Säurezahl:** 254 mg/g.

**Hydroxylzahl:** 284 mg/g.

**M<sub>w</sub>:** 430 g/mol.

<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand:</b>	Trockenklima:	2·10 <sup>10</sup> Ω/□
	Normalklima:	2·10 <sup>8</sup> Ω/□.

**$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):**

$\delta$  (ppm) = 1.20 (t,  $J = 7.3$  Hz); 3.06 (q,  $J = 7.3$  Hz); 3.69 – 3.75 (m); 4.26 – 4.36 (m); 7.45 – 7.59 (m); 7.80 – 8.17 (m).

 **$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):**

$\delta$  (ppm) = 8.43; 45.16; 59.07; 62.78; 66.86; 115.64; 118.42; 127.88; 128.62; 130.29; 133.26; 134.74; 143.27; 146.06; 164.41; 166.65; 169.61.

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3345, 2985, 2946, 2879, 2817, 2781, 2637, 2498, 1710, 1595, 1550, 1475, 1449, 1391, 1362, 1279, 1240, 1175, 1134, 1118, 1084, 1029, 905, 868, 837, 768, 718.

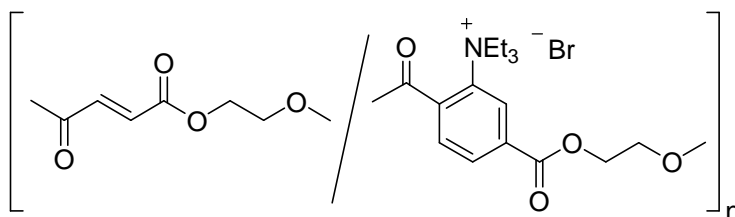
**TGA:**  $T_{\text{DTG},1} = 214$  °C,  $\Delta m = 81\%$

$T_{\text{DTG},2} = 340$  °C,  $\Delta m = 13\%$

$T_{\text{DTG},3} = 515$  °C,  $\Delta m = 6\%$ .

### 12.3.10 SYNTHESE VON ETHYLENMALEAT-ETHYLENTRIETHYLAMMONIUM-BROMIDTEREPHTHALAT-COPOLYMER (UP-7)

Nach dem Einwiegen von 5.00 g (0.051 mol) Maleinsäureanhydrid, 4.52 g (0.013 mol) Triethylammoniumbromidterephthalsäure (4), 4.78 g (0.077 mol) Ethylenglycol



und 0.050 g (0.45 mmol) Hydrochinon in einen 100 mL Dreihalsrundkolben wird die Apparatur durch das Einsetzen des KPG-Rührers und das Aufsetzen eines Wasserabscheiders mit Rückflusskühler vervollständigt. Bevor man dann langsam auf 100 °C erhitzt, spült man die komplette Apparatur mindestens 15 min mit Argon. Diese Temperatur hält man für 1 h konstant, um eine Überhitzung auf Grund der stark exothermen Reaktion zu verhindern. Nachdem die Temperatur weiter auf 160 °C erhöht wurde, rührt man noch 1 h. Nach Abkühlen des gelben, klaren ungesättigten Polyesters auf Raumtemperatur wird im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C das restliche Wasser entfernt.

**Aussehen:** hellgelbes, klares, sehr niedrigviskoses Harz.

**Säurezahl:** 256 mg/g.

**Hydroxylzahl:** 266 mg/g.

**M<sub>w</sub>:** 450 g/mol.

<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand:</b>	Trockenklima:	$2 \cdot 10^9 \Omega/\square$
	Normalklima:	$3 \cdot 10^7 \Omega/\square$ .

**<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**

$\delta$  (ppm) = 1.19 (t,  $J = 7.3$  Hz); 3.07 (q,  $J = 7.3$  Hz); 3.43 – 3.49 (m); 3.52 – 3.66 (m); 3.70 - 3.74 (m); 4.00 – 4.21 (m); 4.22 – 4.67 (m); 6.44 – 6.63 (m); 6.70 – 6.90 (m); 7.54 - 7.63 (m); 7.85 – 8.00 (m); 8.01 – 8.11 (m).

**<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):**

$\delta$  (ppm) = 8.25; 45.35; 58.88; 62.78; 66.68; 115.64; 118.60; 128.06; 128.99; 130.48; 133.26; 135.86; 137.34; 142.34; 164.41; 166.65.

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3359, 3075, 2952, 2882, 2702, 2499, 1716, 1644, 1584, 1477, 1451, 1373, 1254, 1154, 1076, 1034, 976, 884, 773, 754, 672.

**TGA:** T<sub>DTG,1</sub> = 182 °C,  $\Delta m = 28\%$

T<sub>DTG,2</sub> = 362 °C,  $\Delta m = 59\%$

T<sub>DTG,3</sub> = 498 °C,  $\Delta m = 15\%$ .

## **V LITERATURVERZEICHNIS**

- 
- [1] J. H. Aurer and A. Kasper, *Ungesättigte Polyesterharze*, Verlag Moderne Industrie, **2003**.
- [2] E. Brandau, *Duroplastwerkstoffe*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1993**.
- [3] P. Penczek, P. Czub and J. Pielichowski, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 184, 1.
- [4] R. Vieweg and L. G. (Hrsg.), *Kunststoffhandbuch, Band VIII, Polyester*, Carl Hanser Verlag, München, **1973**.
- [5] T. Sueck, *Dissertation*, Technische Universität Cottbus, **2008**.
- [6] G. W. Becker and D. Braun, *Kunststoff-Handbuch, Band X, Duroplaste*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, **1988**.
- [7] E. Forster and K. Lederer, *Polymere Werkstoffe, Band III, Technologie 2*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1984**.
- [8] D. 16945, *Reaktionsharze, Reaktionsmittel und Reaktionsharzmassen; Prüfverfahren*, Ausgabe April, **1967**.
- [9] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 3: Industrielle Polymere und Synthesen*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
- [10] R. F. Fischer, *Journal of polymer science* **1960**, XLIV, 155.
- [11] N. Bicak, B. Karagoz and U. Tunca, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2003**, 41, 2549.
- [12] E. Schwenk, K. Gulbins, M. Roth, G. Benzing, R. Maysenhölder and K. Hamann in *Synthese von Polyestern aus Dicarbonsäureanhydriden und Epoxiden oder cyclischen Carbamaten von Diolen, Vol.* Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart, **1961**.
- [13] <http://www.borchers.de/pages/584/UngesttigtePolyesterEinberblickdeutsch.pdf>.
- [14] M. Flemming, G. Ziegmann and S. Roth, *Faserverbundbauweisen - Fertigungsverfahren mit duroplastischer Matrix*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1999**.
- [15] H. G. Kia, *Sheet molding compounds: science and technology*, Carl Hanser Verlag, München, New York, Barcelona, **1993**.
- [16] *Composites Marktbericht 2011: Marktentwicklung, Trends, Herausforderungen und Chancen*, Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe.
- [17] R. Liebold, *Einheitliche Prüfmethoden für die europäische SMC-Industrie*, 28. AVK-Tagung, Baden-Baden, **1997**.
- [18] E. Bittmann, *Kunststoffe* **2000**.
- [19] W. G. Ehrenstein, *Faserverbund-Kunststoffe, Werkstoffe-Verarbeitung-Eigenschaften*, Carl Hanser Verlag, Erlangen, **2006**.
- [20] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1997**.

- 
- [21] H. J. Mair and S. Roth, *Elektrisch leitfähige Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag, **1989**.
- [22] M. Rehahn, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, 1, 18.
- [23] J. Kleimann, *Gleichgewicht und Kinetik der Protonierung von Polyelektrolyten: Theorie, Experimente und Simulationen*, Cuvillier Verlag, Göttingen, **2004**.
- [24] H. Marks, *Diplomarbeit*, Technische Universität Dresden, **2009**.
- [25] <http://www.pro-kunststoff.de/wp-content/uploads/2008/05/elektrostatische-ableitfahigkeit-von-dekorativen-schichtstoffplatten.pdf>.
- [26] W. Kalkner and K. Steinfeld, *Schlußbericht: Einstellung und Stabilität der elektrischen Leitfähigkeit gefüllter Polymerwerkstoffe im Bereich der Perkolationschwelle*, **2008**.
- [27] H. Batzer, *Polymere Werkstoffe, Band I: Chemie und Physik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1985**.
- [28] *Patentschrift DE 0600354A2*.
- [29] M. Brüsewitz, *Kunststoffe* **1994**, 84, 997.
- [30] [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/f/f8/Eight\\_Allotropes\\_of\\_Carbon.png/400px-Eight\\_Allotropes\\_of\\_Carbon.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/f/f8/Eight_Allotropes_of_Carbon.png/400px-Eight_Allotropes_of_Carbon.png).
- [31] H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei, R. Vajtai and P. M. Ajayan, *Science* **2002**, 296, 884.
- [32] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56.
- [33] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. d. Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Bayers, *Nature* **1993**, 363, 605.
- [34] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **1993**, 363, 603.
- [35] K. Balasubramanian and M. Burghard, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, 39, 16.
- [36] <http://www.maschinenmarkt.vogel.de/imgserver/bdb/237400/237404/3.jpg>.
- [37] <http://coecs.ou.edu/Brian.P.Grady/images/nanotube.jpg>.
- [38] M. Kaempgen, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **2006**.
- [39] L. Brand, M. Gierlings, A. Hoffknecht, V. Wagner and A. Zweck, *Kohlenstoff-Nanoröhren: Potenziale einer neuen Materialklasse für Deutschland*, Zukünftige Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum GmbH, **2009**.
- [40] B. Krause, M. Mende, P. Pötschke and G. Petzold, *Carbon* **2010**, 48, 2746.
- [41] X. K. Li, G. M. Yuan and A. Westwood, *Chem. Vap. Deposition* **2008**, 14, 40.
- [42] M. Bierdel, S. Buchholz, V. Michele, L. Mleczko, R. Rudolf, M. Voetz and A. Wolf, *Phys. stat. sol.* **2007**, 244, 3939.
- [43] A. Nourbakhsh, B. Ganjipour and M. Zahedifar, *Nanotechnology* **2007**, 18, 115715.



- 
- [44] A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1933.
- [45] M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss and F. Jellen, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4132.
- [46] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny and S. S. Wong, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 17.
- [47] A. Jung, *Dissertation*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **2007**.
- [48] J. Liu, A. Rinzler, H. Dai, J. Hafner, R. Bradley, P. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov and C. Huffman, *Science* **1998**, *280*, 1253.
- [49] T. Kyotani, S. Nakazaki, W.-H. Xu and A. Tomita, *Carbon* **2001**, *39*, 782.
- [50] D. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J. J. T. Yates, J. Liu and R. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2383.
- [51] J. Zhang, H. Zou, Q. Quan, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo and Z. Du, *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 3712.
- [52] J. Chen, M. A. Hamon, M. Hui, C. Yongsheng, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. C. Haddon, *Science* **1998**, *282*, 95.
- [53] S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley and P. C. Eklund, *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 8839.
- [54] G. S. Duesberg, M. Burghard, J. Muster, G. Philipp and S. Roth, *Chem. Commun.* **1998**, 435.
- [55] V. Kristic, G. S. Duesberg, J. Muster, M. Burghard and S. Roth, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2338.
- [56] M. Panhuis, C. Salvador-Morales, E. Franklin, G. Chambers, A. Fonseca, J. B. Nagy, W. J. Blau and A. I. Minett, *Nanosci. Nanotechn.* **2003**, *3*, 209.
- [57] B. McCarthy, J. N. Coleman, S. A. Curran, A. B. Dalton, A. P. Davey, Z. Konya, A. Fonseca, J. B. Nagy and W. J. Blau, *J. Mater. Sci. Lett.* **2000**, *19*, 2239.
- [58] B. Smith, M. Monthieux and D. Luzzi, *Nature* **1998**, *396*, 323.
- [59] T. Okazaki, K. Suenaga, K. Hirahara, S. Bandow, S. Iijima and H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9673.
- [60] M. Wilson and P. A. Madden, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2101.
- [61] A. Govindaraj, B. C. Satishkumar, M. Nath and C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 202.
- [62] W. Han, S. Fan, Q. Li and Y. Hu, *Science* **1997**, *277*, 1287.
- [63] M. Monthieux, *Carbon* **2002**, *40*, 1809.
- [64] [http://www.nanocenter.umd.edu/labs/NISP/web\\_files/images/peapod.jpg](http://www.nanocenter.umd.edu/labs/NISP/web_files/images/peapod.jpg).
- [65] [www.webofknowledge.com](http://www.webofknowledge.com).

- 
- [66] Z. W. Pan, S. S. Xie, B. H. Chang, C. Y. Wang, L. Lin, W. Y. Zhou, W. Z. Li and L. X. Quian, *Nature* **1998**, 394, 631.
- [67] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov and W. A. d. Heer, *Science* **2002**, 297, 787.
- [68] J. Pietschmann, *Industrielle Pulverbeschichtung*, Vieweg + Teubner / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2010**.
- [69] C.-U. Böttner, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2002**.
- [70] [http://fonds.vci.de/ccfolien/foliens/folien\\_117596/HTML\\_SS/Folien\\_117596-Dateien/slide0016\\_image049.jpg](http://fonds.vci.de/ccfolien/foliens/folien_117596/HTML_SS/Folien_117596-Dateien/slide0016_image049.jpg).
- [71] [http://www.wagner-group.de/portal/pics/produkt\\_bilder/industry/powder/know\\_how/Tribo.jpg](http://www.wagner-group.de/portal/pics/produkt_bilder/industry/powder/know_how/Tribo.jpg).
- [72] W. Kleber, *Metalloberfläche* **1996**, 50, 564.
- [73] *Patentschrift* WO 00/34355.
- [74] F. Lehmann, M. Gedan-Smolka and D. Lehmann, *Farbe & Lack* **2000**, 12, 62.
- [75] M. Cudazzo and U. Strohbeck, *Metalloberfläche* **2000**, 54.
- [76] *Abschlussbericht zum Verbundprojekt: "Innovative Technologie zur effizienten Beschichtung faserverstärkter Kunststoffe" (SMC) / Teil A*, Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF), **2010**.
- [77] *Patentschrift* DE10061466 A1.
- [78] H. G. Kia, B. Shah, T. J. Wathen, H. A. Mitchell and C. R. Berger, *Journal of composite materials* **2006**, 40, 1431.
- [79] R. Liebold, *Metalloberfläche* **2001**, 55.
- [80] H. G. Kia, B. Shah, T. J. Wathen, H. A. Mitchell and C. R. Berger, *Journal of composite materials* **2006**, 40, 1413.
- [81] S. Vessot, J. Andrieu, P. Laurent, J. Galy and J. F. Gerard, *Drying Technology* **2000**, 18, 219.
- [82] *Patentschrift* US 2001/0018467.
- [83] *Patentschrift* WO 2004/014991.
- [84] *Patentschrift* WO 00/16911.
- [85] *Patentschrift* WO 00/49076.
- [86] K. H. Möbius, *Elektrisch leitfähige Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag.
- [87] H. Münstedt, *Kunststoffe* **1989**, 79, 510.
- [88] A. Taeger, M. Gedan-Smolka, B. Lilie and D. Krug, *Holztechnologie* **2011**, 52, 23.
- [89] *Patentschrift* WO/1991/010237.

- 
- [90] H. G. O. Becker, R. Beckert, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel and K. Schwetlick, *Organikum*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
- [91] G. Brodowski, *Dissertation*, Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe, **1999**.
- [92] D. Braun, H. Cherdron and W. Kern, *Praktikum der makromolekularen organischen Chemie*, Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, Heidelberg, **1979**.
- [93] J. Brandrup, E. H. Immergut and E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th Edition, Wiley, New York [u.a.], **1999**.
- [94] I. Vancsó-Szmercsányi, *Kunststoffe* **1970**, 60, 1066.
- [95] *Patentschrift DE 102006015775 A 1*.
- [96] J. Pionteck and G. Wypych, *Handbook of Antistatics*, ChemTec Publishing, Toronto, **2007**.
- [97] A. Celzard, E. McRae, C. Deleuze, M. Dufort, G. Furdin and J. F. Marêché, *Phys. Rev.* **1996**, B53, 6209.
- [98] I. Alig, D. Lellinger and T. Skipa, *Nanotechnologie in Kunststoff* **2009**, 37.
- [99] J. Z. Kovacs, K. Andresen, J. R. Pauls, C. P. Garcia, M. Schossig, K. Schulte and W. Bauhofer, *Carbon* **2007**, 45, 1279.
- [100] *DIN EN ISO 3672-2*.
- [101] *DIN EN ISO 3915*.
- [102] *DIN 53402*.
- [103] *DIN 53240*.
- [104] *DIN 53241-1*.

## Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2007 bis März 2013 am LEIBNIZ-INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG DRESDEN E.V. unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Brigitte Voit durchgeführt.

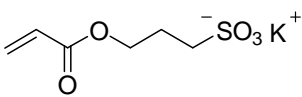
Frühere Promotionsverfahren haben nicht stattgefunden.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 23. Februar 2011 in vollem Umfang an.

Dresden, 08.04.2013

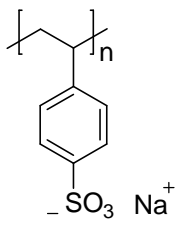
## **VI ANHANG**

**Anhang 1:** Anteilige Einarbeitung **A4** in das UP-Harz der SMC-Rezeptur (Messwerte aus [24])

<b>Additivkonzentration [Gew.%]</b> 	<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand [<math>\Omega/\square</math>] (Trockenklima*)</b>	<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand [<math>\Omega/\square</math>] (Normalklima*)</b>
5	$4 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{12}$
10	$6 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{12}$
15	$3 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{12}$
20	$7 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{12}$

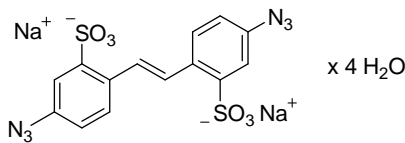
(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

**Anhang 2:** Anteilige Einarbeitung **B1** in das UP-Harz der SMC-Rezeptur (Messwerte aus [24])

<b>Additivkonzentration [Gew.%]</b> 	<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand [<math>\Omega/\square</math>] (Trockenklima*)</b>	<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand [<math>\Omega/\square</math>] (Normalklima*)</b>
5	$4 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{12}$
10	$5 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{12}$
15	$2 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{12}$
20	$4 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{11}$

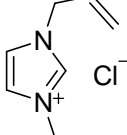
(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

**Anhang 3:** Anteilige Einarbeitung **A9** in das UP-Harz der SMC-Rezeptur (Messwerte aus [24])

<b>Additivkonzentration [Gew.%]</b> 	<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand [<math>\Omega/\square</math>] (Trockenklima*)</b>	<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand [<math>\Omega/\square</math>] (Normalklima*)</b>
5	$2 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{11}$
10	$3 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$
15	$1 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{10}$
20	$2 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^9$

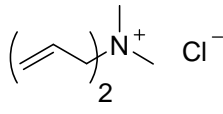
(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

**Anhang 4:** Anteilige Einarbeitung **A6** in das UP-Harz der SMC-Rezeptur (Messwerte aus [24])

<b>Additivkonzentration</b> <b>[Gew.%]</b> 	<b>Spezifischer</b> <b>Oberflächenwiderstand [<math>\Omega/\square</math>]</b> <b>(Trockenklima*)</b>	<b>Spezifischer</b> <b>Oberflächenwiderstand [<math>\Omega/\square</math>]</b> <b>(Normalklima*)</b>
1.0	$9 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$
2.5	$8 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^9$
3.0	$2 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^8$
3.5	$5 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{10}$
4.0	$1 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^8$
4.5	$9 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^9$
5.0	$5 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8$
7.5	$2 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^7$
10.0	$1 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^7$

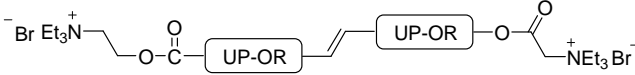
(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

**Anhang 5:** Anteilige Einarbeitung **A7** in das UP-Harz der SMC-Rezeptur (Messwerte [24])

<b>Additivkonzentration</b> <b>[Gew.%]</b> 	<b>Spezifischer</b> <b>Oberflächenwiderstand [<math>\Omega/\square</math>]</b> <b>(Trockenklima*)</b>	<b>Spezifischer</b> <b>Oberflächenwiderstand [<math>\Omega/\square</math>]</b> <b>(Normalklima*)</b>
5.0	$2 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$
7.5	$2 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^9$
8.3	$2 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^9$
9.2	$2 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^8$
10.0	$1 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^6$
15.0	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$
20.0	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$

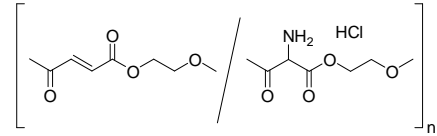
(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

**Anhang 6:** Anteilige Einarbeitung von **EL4** in das UP-Harz der SMC-Rezeptur

Additivkonzentration [Gew.%]	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Trockenklima*)	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Normalklima*)
		
5	$2 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^8$
10	$1 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^7$
15	$1 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^7$
20	$9 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^7$
25	$6 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^6$
30	$4 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^6$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

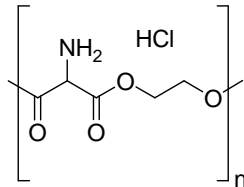
**Anhang 7:** Anteilige Einarbeitung von **UP-4** in das UP-Harz der SMC-Rezeptur

Additivkonzentration [Gew.%]	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Trockenklima*)	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ] (Normalklima*)
		
2	$2 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{10}$
3	$2 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{10}$
4	$4 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$
5	$3 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^9$
10	$1 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^9$
15	$9 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^8$
20	$3 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^8$
25	$1 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^7$
30	$2 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^7$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)



**Anhang 8:** Anteilige Einarbeitung von **UP-9** in das UP-Harz der SMC-Rezeptur

<b>Additivkonzentration [Gew.%]</b> 	<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand [<math>\Omega/\square</math>] (Trockenklima*)</b>	<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand [<math>\Omega/\square</math>] (Normalklima*)</b>
2	$1 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{10}$
3	$8 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{10}$
4	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{10}$
5	$4 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^9$
10	$4 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^9$
15	$1 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^8$
20	$7 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^8$
25	$9 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^8$
30	$2 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^9$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

**Anhang 9:** Ergebnisübersicht der Bulkeinmischung der monomeren Leitfähigkeitsadditive **A6** und **A7** in einer vereinfachten SMC-Rezeptur (Messwerte aus [24])

<b>Name des Additivs</b>	<b>Additivmenge [Gew.%]</b>	<b>Reaktivität: Ende der Reaktion [s] Endtemperatur [°C]</b>	<b>Spezifischer Oberflächenwiderstand [<math>\Omega/\square</math>]</b>
<b>Nullprobe</b>	-	68.5 144.5	$5 \cdot 10^{12}$
<b>A6</b>	3.0	72.5 144.2	$2 \cdot 10^{11}$
<b>A6</b>	4.0	74.0 144.0	$5 \cdot 10^9$
<b>A6</b>	5.0	70.8 144.3	$2 \cdot 10^9$
<b>A6</b>	7.1	71.3 145.2	$1 \cdot 10^6$
<b>A7</b>	5.0	74.5 143.6	$2 \cdot 10^9$
<b>A7</b>	7.5	74.0 144.3	$1 \cdot 10^8$
<b>A7</b>	14.3	74.4 144.6	$7 \cdot 10^6$

**Anhang 10:** Ergebnisübersicht der Bulkeinmischung der durch polymeranaloge Reaktionen dargestellten Leitfähigkeitsadditive in einer vereinfachten SMC-Rezeptur

Name des Additivs	Additivmenge [Gew. %]	Reaktivität: Ende der Reaktion [s] Endtemperatur [°C]	Spezifischer Oberflächenwiderstand [Ω/□]
<b>Nullprobe</b>	-	68.5 144.5	$5 \cdot 10^{12}$
<b>EL2</b>	5.0	71.1 142.5	$2 \cdot 10^{10}$
<b>EL2</b>	7.5	71.2 143.7	$2 \cdot 10^9$
<b>EL4</b>	5.0	62.8 145.1	$5 \cdot 10^{10}$
<b>EL4</b>	7.5	61.6 144.8	$2 \cdot 10^{10}$
<b>EL4</b>	10.0	63.8 144.3	$3 \cdot 10^{10}$

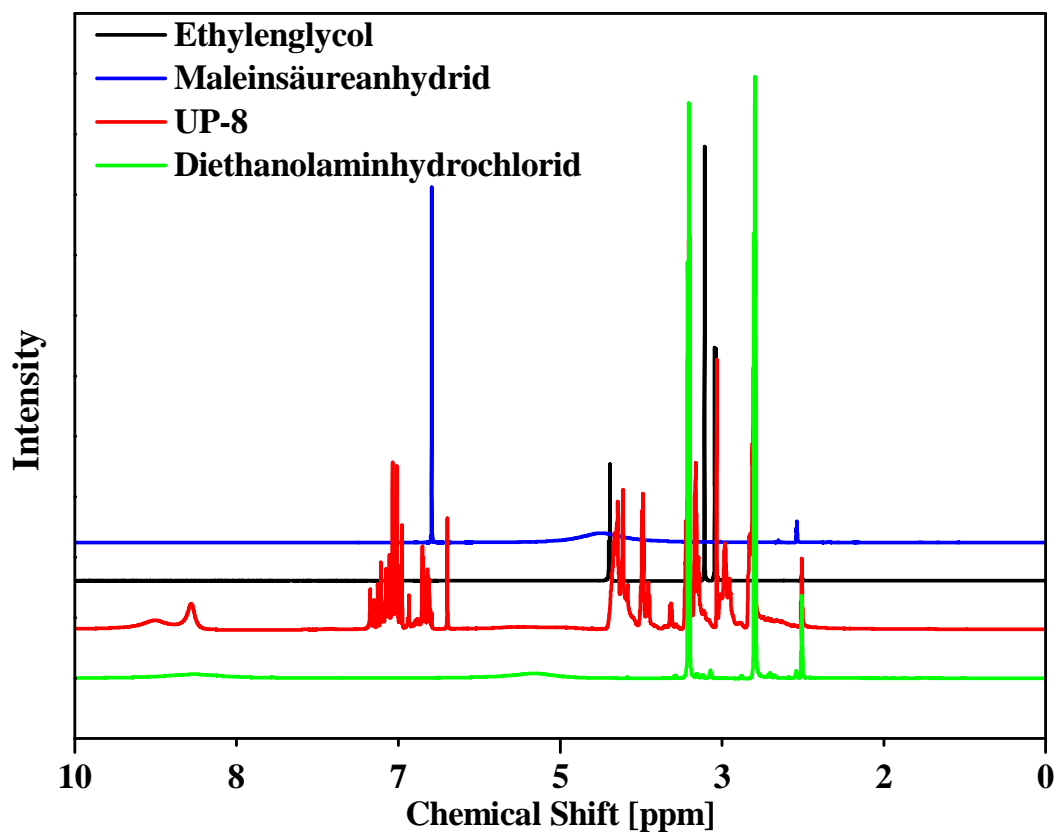
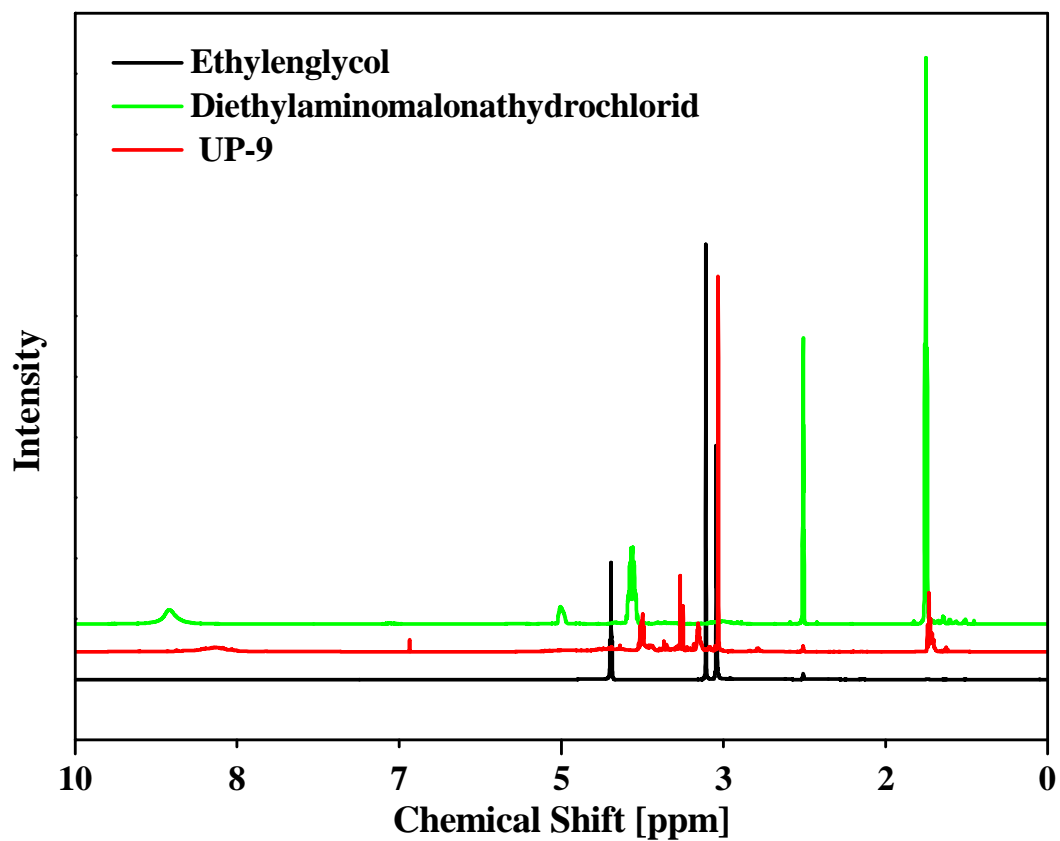
**Anhang 11:** Perkolationsreihe der NC7000 im reinen Epoxidharz aus 1.0 Gew.%igem Batch

Massenanteil CNT [Gew. %]	Spezifischer Oberflächenwiderstand [Ω/□] (Trockenklima*)	Spezifischer Oberflächenwiderstand [Ω/□] (Normalklima*)
0.006	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{10}$
0.007	$2 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^9$
0.008	$1 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^9$
0.009	$2 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^8$
0.010	$4 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$
0.011	$3 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$
0.012	$3 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^6$
0.013	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$
0.020	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$
0.030	$2 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

**Anhang 12:** Ergebnisübersicht der Bulkeinmischung der durch Polymeraufbau dargestellten Leitfähigkeitsadditive in einer vereinfachten SMC-Rezeptur

Name des Additivs	Additiv-menge [Gew.%]	Reaktivität: Ende der Reaktion [s] Endtemperatur [°C]	Spezifischer Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ]
<b>Nullprobe</b>	-	68.5 144.5	$5 \cdot 10^{12}$
<b>UP-2</b>	5.0	79.7 143.8	$3 \cdot 10^{12}$
<b>UP-2</b>	10.0	80.0 144.4	$2 \cdot 10^{11}$
<b>UP-3</b>	3.0	77.3 145.6	$5 \cdot 10^9$
<b>UP-3</b>	5.0	74.3 145.5	$3 \cdot 10^7$
<b>UP-4</b>	5.0	62.9 143.1	$2 \cdot 10^{11}$
<b>UP-4</b>	7.5	62.2 142.7	$2 \cdot 10^9$
<b>UP-4</b>	10.0	74.6 141.1	$6 \cdot 10^8$
<b>UP-5</b>	5.0	85.6 143.7	$5 \cdot 10^{10}$
<b>UP-5</b>	7.5	97.7 142.7	$6 \cdot 10^8$
<b>UP-6</b>	3.0	102.9 144.7	$6 \cdot 10^{10}$
<b>UP-6</b>	5.0	97.3 141.8	$1 \cdot 10^6$
<b>UP-7</b>	5.0	89.2 144.2	$4 \cdot 10^{10}$
<b>UP-7</b>	10.0	94.4 144.8	$4 \cdot 10^8$
<b>UP-8</b>	5.0	80.1 144.7	$4 \cdot 10^{10}$
<b>UP-8</b>	7.5	83.5 144.6	$8 \cdot 10^8$
<b>UP-9</b>	5.0	zu fest	zu fest

**Anhang 13:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Polyelektrolyten **UP-8** und der Ausgangsstoffe**Anhang 14:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Polyelektrolyten **UP-9** und der Ausgangsstoffe

**Anhang 15:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Polyelektrolyten **UP-10** und der Ausgangsstoffe